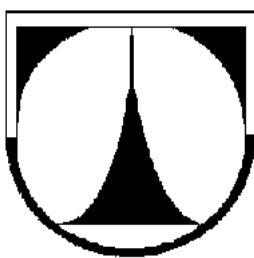


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

TEXTILNÁ FAKULTA



Katarína Bziková

Svetlostálosť prírodných farbív

DIPLOMOVÁ PRÁCA

2006

TEXTILNÁ FAKULTA

Odbor 3106T 002

CHEMICKÁ TEXTILNÁ TECHNOLOGIA

Katedra textilnej chémie

Svetlostálosť prírodných farbív

Light permanency of natural dyestuffs

Katarína Bziková

KTC – 577

Vedúci diplomovej práce: Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Dagmar Machaňová

Rozsah práce a príloh:

Počet strán: 54

Počet tabuliek: 7

Počet grafov: 11

Počet príloh: 6

15.5.2006

Anotácia

Cieľom tejto diplomovej práce je otestovať stálosti na svetle vybraných prírodných farbív, a zistiť, ako sa chovajú v kombinácii so syntetickými farbivami. Tieto prírodné farbivá boli aplikované na plošné textílie najprv samostatne v rôznych koncentráciach, testované tromi typmi osvetlenia – denným svetlom, žiarivkou a xenónovou výbojkou, potom sa skombinovali so syntetickými farbivami, aplikovali na plošnú textíliu, a testovali sa už iba xenónovou výbojkou. Z týchto vybraných prírodných farbív sa ukázali ako najviac svetlu odolné anthokyany, a aplikované v kombinácii so syntetickými farbivami kurkuma a chlorofil.

Kľúčové slová : stálosti na svetle prírodných farbív, syntetické farbivá, plošné textílie, osvetlenie, denné svetlo, xenónová výbojka.

Summary

The aim of this diploma thesis is to test light permanency sampled natural dyestuffs, and to find out, how it behaves in combination with synthetic dyestuffs. These natural dyestuffs were applied to junction textiles first separately in variety of concentration, tested by three types of lighting – daylight, fluorescent lamp and Xe-lamp, than it had been combined with synthetic dyestuffs, it was applied to junction textile and it had been tested only on Xe-lamp. Anthocyanins turned out as mostly light stable from these chosen natural dyestuffs, and Curcuma and chlorophyll applied in combination with synthetic dyestuffs.

Keywords : light permanency natural dyestuff, synthetic dyestuff, junction textiles, lighting, daylight, Xe-lamp.

Miestoprísasžné prehlásenie:

„Miestoprísasžné prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.“

V Liberci, 15.5.2006

.....

Pod'akovanie:

Na tomto mieste chcem v prvom rade poďakovať vedúcemu diplomovej práce **Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D.** a konzultantke Ing. Dagmare Machaňovej z Katedry textilnej chémie za cenné rady a pripomienky poskytnuté v priebehu spracovávaní mojej diplomovej práce; ďalej chcem poďakovať Ing. Jarmile Studničkovej za pomoc pri zisťovaní stálosti na svetle a Ing. Vlachovi za pomoc pri meraní remisie testovaných vzoriek.

Katarína Bziková

V Liberci, 15.5.2006

Obsah	3
ÚVOD	5
1. TEORETICKÁ ČASŤ	6
1.1 Farebnosť	6
1.1.1 Rozklad farbív slnečným svetlom	7
1.1.2 Zdroje svetla	11
1.1.3 Optické vlastnosti povrchu textílií	11
1.1.4 Podmienky osvetľovania	12
1.1.5 Stálosti zafarbenia	13
1.1.6 Hodnotenie stálofarebnosti na svetle	14
1.2 Prírodné farbivá	15
1.2.1 Polyenové farbivá	16
1.2.1.1 Karotény	16
1.2.1.2 Xanthofyly	17
1.2.2 Chinonové farbivá	18
1.2.2.1 Deriváty p-benzochinonu	18
1.2.2.2 Deriváty 1,4-naftochinonu	18
1.2.2.3 Deriváty antrachinonu	19
1.2.2.4 Melaníny	19
1.2.3 Pyranové farbivá	20
1.2.3.1 Xanthony	20
1.2.3.2 Flavonoidy	20
1.2.3.3 Zložitejšie pyranové farbivá	22
1.2.4 Pyrrollové farbivá	22
1.2.4.1 Porfyríny	22
1.2.4.2 Žlčové farbivá	23
1.2.5 Indolové farbivá	23
1.2.6 Pterinové farbivá	24
1.3 Syntetické farbivá	24
1.4 Potravinárske farbivá	26
1.5 Textilné materiály	27
1.5.1 Bavlnené vlákna	27
1.5.1.1 Chemické zloženie bavlny	27
1.5.1.2 Vlastnosti bavlny	28
1.5.1.3 Koloristické vlastnosti bavlny	30
1.5.1.4 Vplyv faktorov na priebeh farbenia	33
1.5.1.5 Farbivá pre bavlnu	35
1.5.1.6 Farbenie prírodnými farbivami	35
1.5.2 Syntetické vlákna (materiály)	35
1.5.2.1 Polyesterové vlákna (PES)	36
1.5.2.2 Vlastnosti PES vlákien	36

1.6 Fotochemická degradácia zafarbených textilných vlákien . .	37
1.6.1 Celulózové vlákna	38
1.6.2 Polyesterové vlákna	38
1.6.3 Zvláštne spôsoby ochrany textílií proti slnečnému svetlu	39
2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	40
2.1 Použité farbivá	40
2.2 Použité textilné materiály	41
2.3 Použité chemikálie	41
2.4 Pracovný postup	41
3. VÝSLEDKY	43
4. ZÁVER	53
5. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	54

ÚVOD

Používanie farieb v ľudskej spoločnosti sledujeme už v najdávnejších dobách, kedy sa nosili farebné ozdobné predmety ako perie, listy, plody, farebné minerály alebo lastury. Najprv boli používané minerálne farbivá, neskôr prírodné farbivá, získavané z rastlín, koreňov a kôry stromov. Tieto farbivá, až na niektoré výnimky (napr. indigo, purpur), mali veľmi nízke stálosti.

Prírodné farbivá sú nestabilné na svetle, obzvlášť pri UV žiarení. Svetlostálosť prírodných farbív totiž závisí na ich chemickom základe a na použitom textilnom substráte. Z toho vyplýva, že nie všetky farbivá je možné použiť v textilnom odvetví.

V 15. a 16. storočí sa podnikali nové cesty do východnej Indie, odkiaľ sa začalo dovážať aj farbiarske drevo (Caesalpinia) a Orlean (Bixa orellana). Farbenie prírodnými materiálmi bolo veľmi náročné, nutné presne odhadnúť dobu zberu suroviny, jej množstvo, i technológia bola časovo náročná. Farbenie sa tak stalo doslova umeleckou činnosťou. V súčasnosti sa najjednoduchšie farbí priamo rastlinným materiálom (rastliny sa nasekajú, namelú a prelejú vodou); problémom však je, že nie je možné stanoviť presnú koncentráciu farbiva vo farbiacej kúpeli, a to má vplyv na reprodukovateľnosť zafarbenia. Ďalšou možnosťou je farbenie extraktmi. Extrakt je zmes účinných látok prevedených do rozpúšťadla (voda, ethanol, lieh alebo acetón).

Na začiatku 19. storočia boli vyčerpané možnosti jak výberu prírodných farbív, tak i ich aplikačné postupy, ďalší rozvoj farbív bol však intenzívny. Farbivá sa začali vyrábať chemickou syntézou, stali sa dostupné, lacné, stále a poskytovali širokú škálu brilantných odtieňov. V súčasnosti je na trhu veľká paleta farebných odtieňov, množstvo ušľachťovacích a ďalších pomocných prostriedkov, avšak zápornou stránkou tohto priemyselného rozvoja je negatívny dopad na životné prostredie, a to nielen na odpadné vody, ale aj na ovzdušie, vyčerpávanie energetických zdrojov a zdrojov surovín.

Niektorí odporcovia návratu k prírodným farbivám poukazujú na komerčné a ekologické problémy pri ich aplikácii, no súčasný výskum sa zameriava na vývoj nových technológií, ktoré budú finančne dostupné a nebudú zaťažovať životné prostredie.

Je samozrejmé, že prírodné farbivá nenahradia farbivá syntetické, ale sú možnou ekologickou alternatívou.

1. TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Farebnosť

Farbivom nazývame látku, ktorá je sama silno zafarbená a má schopnosť viazať sa rozmanitým spôsobom na mnoho iných látok (napr. textílie alebo potraviny). Aby organická zlúčenina mohla byť farbivom, musí mať jej molekula takú štruktúru, ktorá umožňuje absorpciu svetla vo viditeľnej časti spektra a súčasne umožňuje mechanickú alebo chemickú väzbu farebnej zlúčeniny so zafarbovaným materiálom.

Farba predmetu, ktorú vníma ľudské oko, je zapríčinená prepustením alebo odrazením určitého podielu svetla z celkového spektra bieleho svetla. Slnčné (denné) svetlo sa skladá z troch oblastí žiarenia:

- ultrafialovej (do 400 nm),
- viditeľnej (od 400 do 800 nm),
- infračervenej (nad 800 nm).

Ultrafialová a infračervená oblasť sú pre ľudské oko nepostrehnuteľné. Viditeľná oblasť sa skladá z farby:

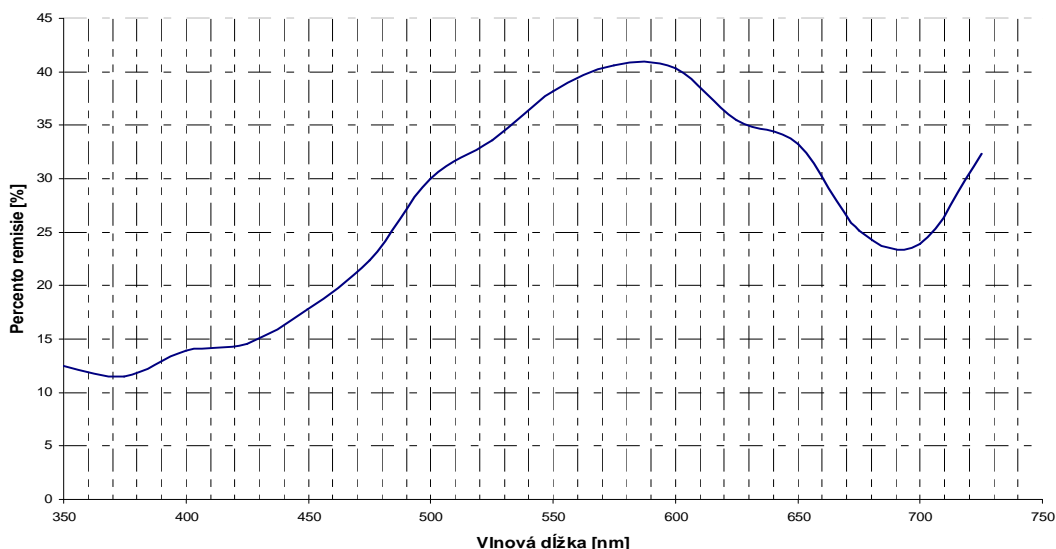
- fialovej
- modrej
- zelenej
- žltej
- oranžovej
- červenej.

Toto farebné spektrum získame rozkladom bieleho denného svetla. Jednotlivé farby spektra odpovedajú rôznym vlnovým dĺžkam svetelných lúčov alebo ekvivalentne rozličnej energii fotónov.

Vnem farby je sprostredkovaný okom. Videnie sa uskutočňuje dvoma typmi buniek – tyčinkami a čípkami. Trichromatická teória videnia predpokladá, že podstatou videnia sú fotochemické reakcie citlivé na dopadajúce svetlo. Reakcie prebiehajú v čípkoch a sú vyvolané červeným, zeleným a modrým svetlom. Tým je vytvorený

základný trojfarebný systém a všetky farebné odtiene môžu byť získane kombináciou týchto troch farieb.

Spektrálnym záznamom, ktorý nám charakterizuje určitú farbu, je v prípade sledovania odrazu žiarenia *remisná krivka*. Táto krivka ukazuje závislosť množstva odrazeného svetla na vlnovej dĺžke. Jedná sa tu o relatívne vyjadrenie vzhľadom k celkovému množstvu dopadajúceho svetla vo viditeľnej oblasti.



Obr.1 Príklad remisnej krivky matnej zelenej textílie

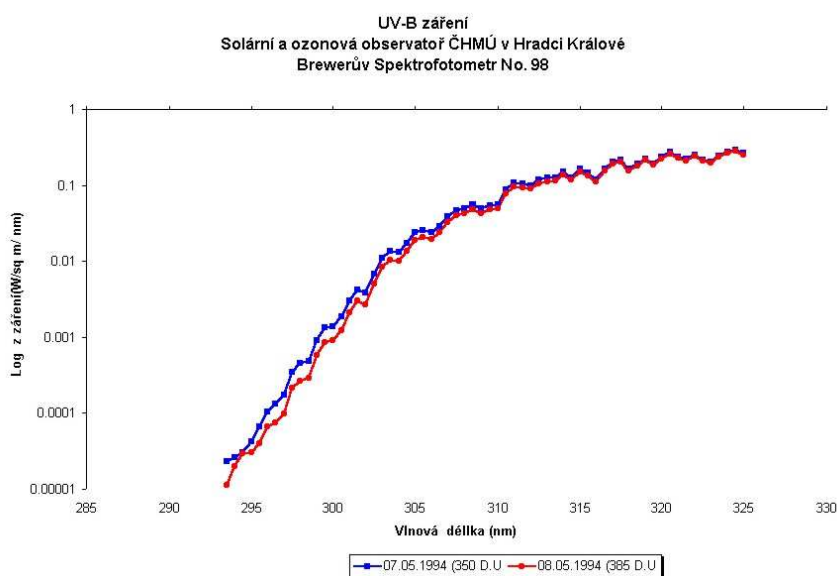
1.1.1 Rozklad farbív slnečným svetlom

Pre rozklad farbiva postačuje teoreticky energia svetla s vlnovou dĺžkou menšou než 800 nm – teda VIS a UV. Intenzívny rozklad farbiva spôsobuje hlavne UV svetlo, ktoré je energeticky bohatšie.

Intenzita dopadajúceho svetla je závislá na vlnovej dĺžke. Zdrojom dopadajúceho svetla je slnko, ktoré žiari vplyvom teploty svojho povrchu – chová sa ako zdroj svetla s teplotou 5 600 K. Rozloženie intenzit vo vesmíre je v súlade s Planckovým zákonom. Časti spektra sú však filtrované zemskou atmosférou – jedná sa hlavne o žiarenie UVC.

Rozloženie intenzit svetla se mení nielen so vzdialenosťou od rovníku, ale kolíše i v čase.

V posledných rokoch často diskutované kolísanie koncentrácie ozónu v atmosfére spôsobuje relatívne značné zmeny dopadajúceho žiarenia. Efekt množstva ozónu je demonštrovaný na nasledujúcom grafe (množstvo ozónu je uvádzané v Dobsonových jednotkách –DU):



Obr.2 UV žiarenie, Brewerov spektrofotometer č.98

Princíp rozkladu farbív svetlom je vo všetkých prípadoch obdobný. Vždy sa jedná o radikálovú reakcu, ktorá je iniciovaná slnečným žiarením.

Slnečné žiarenie je pohltené molekulou *senzibilátoru*, ktorým môže byť vlastné farbivo, funkčná skupina polyméru, TPP (textilné pomocné prostriedky) alebo nečistota vo vlákne. Obzvlášť intenzívnymi senzibilátormi sú aromatické zlúčeniny. Produkty rozkladu farbiva sú efektívnymi senzibilátormi a výrazne urýchľujú rozklad farbiva svetlom (autokatalýza).

Senzibilátor sa prijatej energie môže zbaviť:

termickou disipáciou – energia sa zmení na teplo. Tento proces nastáva u väčších molekúl s pohyblivými segmentami (tepelná energia E_T), prenesenie energie v chemickej podobe na *nositeľa* (chemická energia E_{CH}).

Nositeľom je najčastejšie kyslík, alebo karbonylová skupina. Po pohltení energie dôjde k aktivácii nositeľa – vytvoreniu radikálu. Aktivovaný nositeľ je schopný využiť svoju energiu na rozklad farbiva či polyméru.

Farbivo môže reagovať s aktivovaným nositeľom celou radou reakcií, ktorých priebeh je ovplyvnený nielen chemickou štruktúrou farbiva, ale i vlastnosťami substrátu. O ochote farbiva reagovať s nositeľom energie rozhoduje mimo iné i *chemická štruktúra farbiva*.

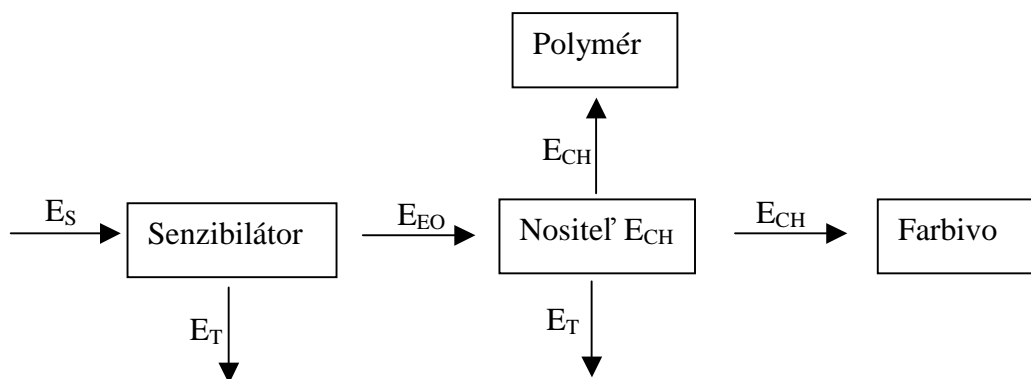
Pokiaľ sa vytvárajú vo vlákne *agregáty farbív*, sú výsledné stálosti vyššie, než by odpovedali jednotlivým farbivám. Schopnosť agregácie farbív možno cielene zvýšiť zmenami v štruktúre farbiva. Pokiaľ do štruktúry kyslého farbiva včleníme krátky alkylový reťazec ($C_4 - C_6$), vzrastie vedľa mokrých stálostí i agregácia farbiva vo vlákne a tým i svetlostálosti. Agregáty zvyšujú odolnosť farbiva voči svetlu sprostredkované – skôr geometricky a fyzikálne, než chemicky. Pokiaľ viac molekúl farbiva vytvorí agregát (tesný zhluk), zníži sa povrch útvaru a obmedzí sa prístup aktivovaného nositeľa k napadnuteľným častiam molekuly farbiva.

Substrát ovplyvňuje zásadným spôsobom rozklad (a teda i stálosť) farbiva na svetle. Ovplyvnený je nielen priebeh reakcie, ale i chemická štruktúra vzniknutých rozkladných produktov. Napríklad molekula azofarbiva sa môže rozkladať dvoma základnými spôsobmi:

Fotooxidácia je typická pre rozklad farbiva svetlom v *celulózových vláknach* a podlieha jej hlavne azofarbivo v hydrazonovej forme. Celulózové vlákno tu pôsobí ako oxidačné činidlo.

Fotoredukcia je typická pre rozklad farbiva svetlom v *polypeptidických vláknach* a podlieha jej hlavne azofarbivo v azo forme. Polypeptidické vlákno tu pôsobí ako redukčné činidlo.

Na *syntetických vláknach* svetlostálosti disperzných azofarbív klesajú v tejto rade polymérov: polyester>acetát>triacetát>polyamid.



Obr.3 Zmeny energie pri fotochemickom rozklade farbiva

Zmeny energie pri fotochemickom rozklade farbiva:

E_S ... svetelná energia

E_T ... tepelná energia

E_{EO} ... energia excitovaného orbitálu

E_{CH} ... chemická energia

Zo schématu premeňovaných energií je patrné, ako možno proces fotolýzy daného farbiva v danej sústave spomaliť. Možnosti sú tieto: [9]

1.) „konkurenčný senzibilátor“

K senzibilátoru, ktorý je prítomný v sústave polymér-farbivo a zapríčiňuje rozklad farbiva, sa pridá ďalší senzibilátor, ktorý prevádza pohltenu svetelnú energiu prevažne na tepelnú – prenos energie na nositeľa E_{CH} je minimálny. K tomuto účelu sa používajú *UV-absorbéry*. (Najväčší vplyv na stálosť na svetle má absorpcia v UV-oblasti svetla a je to tiež jediná oblasť svetla, ktorú môžeme absorbovať bez vplyvu na farebnosť textílie.) Na pôvodný senzibilátor dopadá menej svetla a preto prevádza menej energie na nositeľa E_{CH} .

2.) „konkurenčný nositeľ E_{CH} “

Do sústavy sa pridá molekula, ktorá ochotne prijíma energiu od senzibilátoru a prevedie ju na energiu tepelnú. Tejto molekule sa hovorí „*zhášač excitovaných stavov*“.

3.) „konkurenčné farbivo“

Do sústavy sa pridá molekula, ktorá ochotne prijíma energiu od nositeľa E_{CH} a prevedie ju na energiu tepelnú. Tejto molekule sa hovorí „*antioxidant*“. Antioxidanty môžu byť dvojitého druhu – deaktivujúce radikály alebo proxidické zlúčeniny.

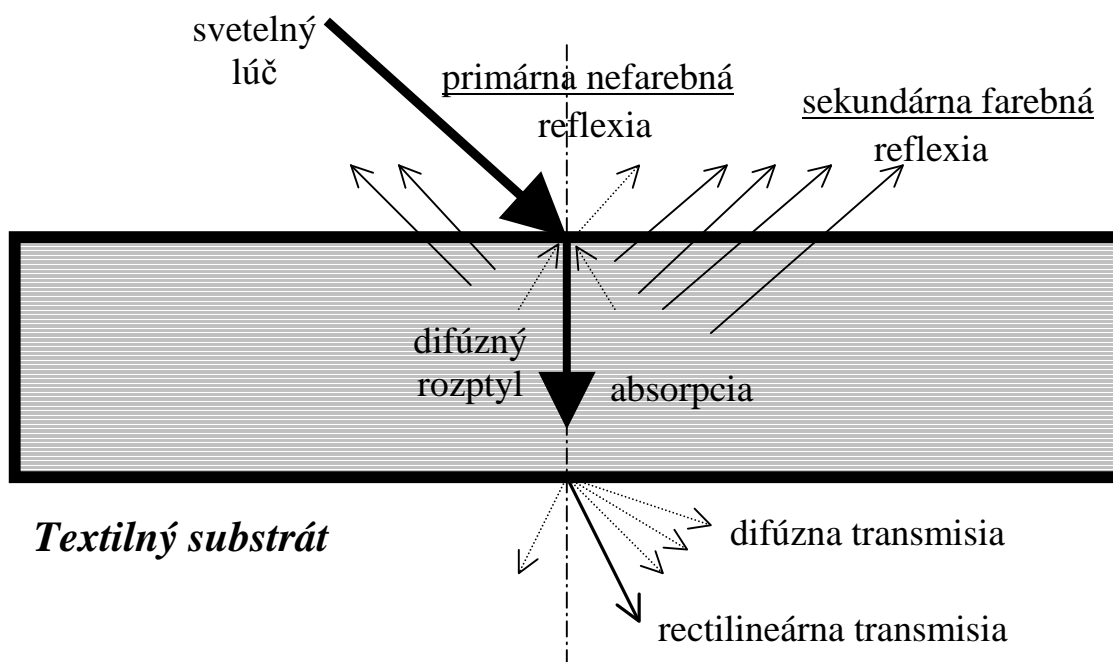
1.1.2 Zdroje svetla

Svetelné zdroje použité pri meraní svetlostálosti musia dobre reprezentovať svojím spektrálnym zložením svetelné zdroje používané pri pozorovaní meraného vzorku v praxi. Prednostne sa používa svetlo D 65 s ekvivalentnou teplotou chromatičnosti 6504 K, ktoré pri objektívnom hodnotení najlepšie nahrádzajú xenónové výbojky. V reálnej európskej textilno-koloristickej praxi sú v súčasnej dobe používané prevažne tri zdroje svetla, ktoré umožňujú nastaviť štandardné podmienky osvetlenia, a to:

- D 65 – denné svetlo,
- Xenónová výbojka,
- TL 84 – predstavuje „teplú bielu žiarivku“.

1.1.3 Optické vlastnosti povrchu textílií

Odrazové vlastnosti povrchu materiálu, častejšie nazývané reflexné, alebo remisia, sú dôležitým faktorom ovplyvňujúcim výsledný farebný vnem. Odrazivosť svetla materiálu závisí na štruktúre (textúre) povrchu a na uhle dopadu svetla.



Obr.4 Schéma remisie textílie

Určitý podiel svetla je odrazený od rozhrania prostredia tvoreného vzduchom a povrchom textílie. To je vyvolané rozdielnou optickou hustotou obidvoch prostredí a podľa charakteru odrazu hovoríme o zrkadlovom odraze u hladkých povrchov a difúznom odraze u nerovných (matných) povrchov.

Prevažná časť svetla preniká do spodnejších vrstiev materiálu, v ktorých dochádza k difúznemu rozptylu a absorpcii svetelného žiarenia. V prípade, že vlákna nie sú zafarbené, je absorpcia svetla vo všetkých vlnových dĺžkach približne rovnaká a pomerne malá. Vo chvíli, kedy sa v textílii nachádzajú častice farbiva, dochádza k tzv. „selektívnej“ absorpcii svetelného žiarenia. Táto absorpcia je ovplyvňovaná typom a množstvom použitého farbiva.

Množstvo použitého farbiva zase ovplyvňuje celkový podiel absorbovaného žiarenia. Pokiaľ nebol všetok podiel svetla absorbovaný, rozptýlený alebo odrazený, dochádza k tzv. transmisii, t.j. prechodu svetla osvetľovanou textíliou. Táto situácia nastáva väčšinou vtedy, keď vrstva absorbujúceho materiálu nie je dostatočne hrubá. Transmisia svetelného žiarenia je pri meraní farebnosti nežiadúca, preto sa jej snažíme zabrániť väčšinou naskladaním niekoľkých vrstiev textílie tak, aby nedošlo k presvetleniu vzorky.

1.1.4 Podmienky osvetľovania a pozorovania

Pri meraní celkového činiteľa spektrálnej odrazivosti (t.j. celkového stupňa remisie) bola použitá difúzna (guľová) meracia geometria D/8°.

Vzorka je osvetľovaná v integrátore rozptýleným svetlom, odrazené žiarenie sa sníma v smere normály s maximálnou odchylkou osi zberného zväzku 10° od normály, obvykle 8°, a s maximálnym rozptylom $\pm 5^\circ$.

Vnútorňý povrch integrátora je opatrený bielym odrážajúcim povlakom s minimálnou selektivitou odrazu (napríklad síranom barnatým). Integrátor má byť rovnako vybavený clonkou zamedzujúcou priamy dopad osvetľujúcich lúčov na meranú vzorku.

Etalóny činiteľa odrazu

Pri každej vlnovej dĺžke sú hodnoty odrazivosti získavané relatívne k primárnemu štandardu – spektrálny činiteľ odrazu v absolútnej miere (%R je pri všetkých vlnových dĺžkach viditeľného spektra rovné 100, resp. stupeň remisie $R = 1$).

Používa sa referenčný etalón absolútneho činiteľa odrazu, ktorého spektrálny činiteľ odrazu v absolútnej miere je presne známy a odborne overený na pracovisku, ktoré je pre toto meranie vybavené. Používa sa napr. lisovaný síran barnatý, vybrúsená sklenená (tzv. mliečne sklo), smaltovaná alebo porcelánová doštička, resp. dlaždička. U pracovných etalónov, ktoré sa používajú pre dennodenné meranie, musí byť raz za pol roka urobené porovnanie s bielym štandardom, pokiaľ interné či iné predpisy nestanovujú kratšie lehoty.

Priemerný stupeň remisie sa u tabliet BaSO_4 pohybuje okolo 0,995, u doštičiek potiahnutých vrstvou BaSO_4 okolo 0,992 a u doštičiek s MgO okolo 0,980.

Okrem bielych štandardov je možné v praxi stretnúť sa aj s farebnými keramickými štandardmi. Tieto štandarty sú špeciálne pripravované a testované na špecializovaných pracoviskách. Slúžia k testovaniu prístrojov používaných na meranie farebnosti a skladajú sa z 12-tich až 15-tich štandardov – väčšinou keramických dlaždíc alebo krúžkov.

1.1.5 Stálosti zafarbenia

Schopnosť farbiva farbiť textilné vlákno nie je postačujúcim kritériom pre jeho použitie. Zafarbený materiál musí vykazovať dostatočné stálosti zafarbenia počas spracovania a pri konečnom používaní výrobku. Zafarbená textília sa hodnotí z hľadiska kvality dosiahnutého zafarbenia (odtieň a rovnomernosť zafarbenia, prípadne pruhovitosť), a prefarbenia vlákien. Najväčší význam má posúdenie kvality stálosti zafarbenia.

Stálosťou zafarbenia sa označuje schopnosť zafarbenia odolávať mechanickým, chemickým alebo fyzikálnym vplyvom okolitého prostredia. Prejavom malej stálosti zafarbenia je buď zníženie sytosti, alebo dokonca zmena odtieňa. Zmena sytosti zafarbenia môže byť spôsobená desorpciou farbiva z materiálu, alebo rozštiepením farbiva, alebo jeho časti, na nefarebné zložky. Zmena odtieňa naopak rozštiepením farbiva na farebné zložky, alebo prechodom farbiva na inú formu.

Stálosti zafarbenia nie sú závislé len na vlastnostiach farbiva, ale aj na vlastnostiach farbeného materiálu, a do istej miery i na použitej technológii farbenia. Vplyv farbiva a textilného materiálu na stálosti je iný – napríklad stálosť na svetle bavlnenej vzorky zafarbenej prírodným farbivom je podstatne vyššia než pri zafarbení polyesterovej vzorky textílie.

1.1.6 Hodnotenie stálofarebnosti na svetle

Pri hodnotení stálosti zafarbenia na svetle sa neposudzuje absolútny úbytok farbiva, ale posudzuje sa stálosť zafarbenia porovnaním so zafarbenými štandardmi.

Pod pojmom stálosť na svetle sa rozumie odolnosť zafarbenia pri osvetlení denným svetlom. Pri skúške sa používa napr. prístroj Xenotest 450, kde sa vzorky spolu s osemčlennou modrou štandardnou stupnicou vystavia vplyvu žiarenia xenónovej výbojky. Hodnota stálosti zafarbenia sa vyjadruje ôsmimi stupňami, kde 1 – najhoršia stálosť a 8 – najlepšia stálosť na svetle. Hodnotenie je takmer výhradne vizuálnou záležitosťou a spočíva v porovnaní osvetľovanej vzorky so štandardnou modrou stupnicou podľa normy ČSN 80 01 50. Výsledkom skúšky je konštatovanie, že sa farbivo rozkladá rovnako ako napr. štandard číslo 5.

Pre ofarbenie štandardu modrej stupnice boli použité špeciálne vybrané farbivá, kde sa nasledujúce farbivo rozkladá vždy 2x (resp. 4x) pomalšie, než predchádzajúce.

Tabuľka 1: Modrá stupnica

Číslo štandardu	Relatívna doba rozkladu
1	1
2	2
3	4
4	8
5	16
6	64
7	128
8	256

Ale aj v tomto smere sa vyvíja snaha o nahradenie subjektívnych metód posudzovaním farebnosti objektívnymi metódami merania – spektrofotometrická a kolorimetrická metóda, ktoré veľmi spresňujú hodnotenie. Spektrofotometrická metóda poskytuje viac informácií, meranie sa prevádza na remisnom spektrofotometri a výsledkom je spektrofotometrická krivka závislosti remisie na vlnovej dĺžke. Z tejto krivky je možné vypočítať hodnoty trichromatických zložiek X, Y, Z, z ktorých sa vypočíta farebnosť skúšanej vzorky.

1.2 Prírodné farbivá

Látky, ktoré sú nositeľmi farebných zložiek, alebo sa stávajú farebnými zložkami farbív, patria do rôznych chemických skupín. Najviac organických farbív má živočíšny alebo rastlinný základ. Farebnosť súvisí so stupňom nenasytených látok – čím má molekula viac konjugovaných dvojitych väzieb, tým dochádza k absorpcii svetla o dlhšej vlnovej dĺžke. Farebnosť ovplyvňujú aj iné funkčné skupiny (napríklad počet fenolických hydroxylov), prípadne zoskupenia (napríklad chinonové).

V štruktúre farbiva rozlišujeme charakteristické skupiny, určujúce jeho farbu, hĺbku odtieňa a afinitu k vláknam. Sú to:

- *chromofóry* = nenasytene skupiny, pomocou ktorých sa stávajú bezfarebné organické zlúčeniny farebnými; patria sem: azoskupina
karbonylová skupina
nitroskupina
nitrozoskupina
etylénová skupina;
- *chromogény* = farebné zlúčeniny, ktoré obsahujú nenasytenú chromofórovú skupinu. Chromogén sám o sebe ešte nie je farbivom, pretože sám nemá afinitu k textilnému vláknu, napr. azobenzén;
- *auxochrómne skupiny* = sú nositeľmi afinity k textilným vláknam. Prehlbujú zafarbenie a zvyšujú jeho intenzitu, napr. aminoskupina - NH_2
hydroxylová skupiny - OH
karboxylová skupina - COOH

Okrem toho farbivá obsahujú skupiny, ktoré umožňujú ich rozpustnosť vo vode, napr.

sulfoskupina - SO_3H .

Vlastnosti farbiva:

- intenzívne zafarbenie textilného vlákna, aj v prípade, že farbivo je fixované v malom množstve – substantivita. Koncentrácia farbiva na vlákne sa pohybuje od 0,5 do 3% z hmotnosti materiálu,
- afinita k vláknu, tzn. schopnosť farbiva sa rýchlo a v dostatočnej miere fixovať na vlákno a schopnosť vlákna prijať farbivo,

- fyzikálno-mechanické vlastnosti, ktoré podporujú egálne zafarbenie a majú požadované stálosti,
- zdravotná nezávadnosť.

Podľa štruktúry sa teda prírodné farbivá delia na farbivá polyenové, chinonové, pyranové, pyrollové, indolové a pterinové.

1.2.1 Polyenové farbivá

Polyenové farbivá, *karotenoidy*, sú lipofilné, to znamená rozpustné v tukoch. Vyskytujú sa v rastlinách – kvety, listy, plody, ale i v živočíchoch – perie niektorých vtákov. Svojím chemickým zložením to sú tetraterpeny, ktoré sú zložené z ôsmich izoprenoidných jednotiek usporiadaných centosymetricky. Sú to zlúčeniny so systémom konjugovaných dvojitych väzieb, ktoré majú vo svojich molekulách najčastejšie 40 uhlíkovodíkových atómov. Priestorové usporiadanie na dvojitych väzbách je najčastejšie trans.

Farba karotenoidov je žltá, oranžová až červená. V prírode sa najčastejšie nachádzajú v jeseni, kedy rastliny štiepia chlorofil a ustáva fotosyntéza. Vtedy v listoch ubúda zelené farbivo a objavujú sa nádherné jasné farby karotenoidov. Predovšetkým je to žltý lutein a červený rhodoxanthin.

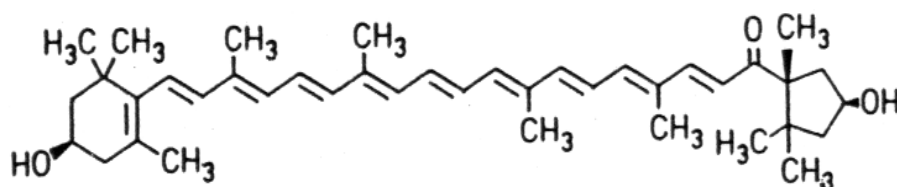
Karotenoidy boli z mrkvy izolované už v roku 1831 vo forme rubínovo červených kryštálov a boli nazvané karotén. Až takmer o sto rokov neskôr sa ukázalo, že sa jedná o zmes troch izomerných zlúčenín. To bol veľký úspech kvapalinovej chromatografie. Táto separácia a separácia z vaječného žĺtku zásadným spôsobom ovplyvnili vývoj kvapalinovej chromatografie ako inštrumentálnej techniky. O tento jeden z najvýznamnejších objavov modernej techniky delenia zmesi chemických zlúčenín sa zaslúžil ruský chemik Cvět na začiatku nášho storočia.

Karotenoidy delíme do dvoch skupín, a to na uhlíkovodíky – *karotény* a na kyslíkaté deriváty karoténov – *xanthofyly*.

1.2.1.1 Karotény

V mrkvi sú obsiahnuté tri karotény, ktoré sa od seba líšia len štruktúrnym usporiadaním koncov polyenového reťazca. Najznámejším zástupcom karoténov je β -karotén.

Od α -karoténu sa líši len rozdielnou polohou dvojitej väzby v jednom z kruhov. γ -karotén má polyenový reťazec na jednom konci otvorený, čím sa podobá inému karoténu, lykopenu, červenému farbivu rajských jabĺčok s reťazcom otvoreným na oboch koncoch. Z karoténov si ľudský organizmus dokáže vyrobiť vitamín A, ktorého nedostatok spôsobuje poruchy videnia.



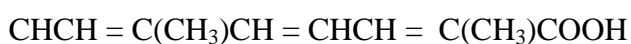
karotenoid Capsanthin

1.2.1.2 Xanthofyly

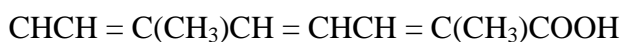
Najrozšírenejším karotenoidným farbivom v prírode je *lutein*. Je to derivát α -karoténu s hydroxylovou skupinou v každom z kruhov. Sprevádza chlorofil (pyrollové farbivo) vo všetkých zelených častiach rastlín. Vyskytuje sa v kvetoch púpavy srstnatej a slnečnice ročnej, vo vaječných žĺtkoch, v perí kanárikov, a tak ďalej.

Medzi xanthofyly s hydroxylovou skupinou patrí tiež *zeaxanthin*, ktorý sa získava z kukurice siatej, *rubixanthin* zo šípovej ruže a *kryptoxanthin* zo žĺtkov, kukurice a jahôd. Xanthofylom s ketonickou funkciou je červený *rhodoxanthin*, dodávajúci farbu jesennému lístiu. Podobnú štruktúru majú aj ďalšie červené farbivá, *astacin* z homárov a rakov a *kapsanthin* z červenej papriky.

Z xanthofylov s acyklickou štruktúrou a karboxylovými skupinami je farbivom *bixin* zo semien rastliny urukú, pričom jedna z jeho dvojitých väzieb má usporiadanie *cis*. Bixin sa používal k prifarbovaniu masla a syrov podobne ako kvety záružlia močiarného. Juhoamerickí Indiáni ho používali k farbeniu tela. Žltú farbu šafránu dodáva *krocetin* – dikarboxylová kyselina izolovaná zo šafránu, ktorá tvorí ohnivo červené kryštáliky. Šafrán obsahuje glukosidickú farebnú zložku *krocín*, ten hydrolyzuje na hlavnú farbiacu zložku *krocetin*.



|



krocetin

Šafrán sa získava zo sušených blizien svetlofialových kvetov. Dokumenty zo 16. storočia udávajú, že k získaniu 400 g šafránu bolo potrebné natrhať 65 000 blizien tejto rastliny. Napriek tomu sa ešte v 20. storočí v Španielsku produkovalo 100 ton šafránu ročne.

1.2.2 Chinonové farbivá

Chinonové farbivá sú najrozšírenejšou skupinou prírodných farbív, avšak k celkovému zafarbeniu prírody prispievajú menej než iné skupiny farbív, pretože sa vyskytujú hlavne v koreňoch a kôre, a okrem toho bývajú prekryté inými pigmentmi. Výnimku tvorí zafarbenie veľkého počtu húb a lišajníkov. Chinonové farbivá sa nachádzajú aj vo výlučkoch niektorých chrobákov, ktoré vylučujú pri podráždení a spôsobujú krásne zafarbenie niektorých druhov hmyzu.

Chinonové farbivá sú rôzne substituované deriváty benzochinonov, naftochinonov, anthrachinonov a iných, zložitejších chinonov. Chinony najčastejšie obsahujú hydroxylové skupiny, cez ktoré býva glykosidicky viazaný cukor, v organizmoch vznikajú zvyčajne z fenolov.

1.2.2.1 Deriváty p-benzochinonu

Hnedé farbivo *fumigatin* alebo bronzovo purpurové farbivo *spinulosin* sú jednoduché deriváty p-benzochinonu, ktoré sú izolované z pliesní.

Tmavofialová *kyselina polyporová* tvorí až 18% hmotnosti sušiny huby *Polyporus nidulans*, cudzopasicej na duboch. *Atromentin* je bronzovo zafarbený dihydroxyderivát kyseliny polyporovej, ktorý sa nachádza v inej hube, tiež parazitujúcej na starých dubových kmeňoch.

1.2.2.2 Deriváty 1,4-naftochinonu

Do tejto skupiny patrí hnedé farbivo *juglon*. Je prítomné v zelených šupkách vlašského orechu, rastie po celej Európe a Severnej Amerike. Z tohoto farbiva je možné získať rôzne odtiene hnedej. Pre čierne odtiene sa využíva komplex farbiacich procedúr, obsahujúcich tanin, železo a iné moridlá. Zafarbený materiál má veľmi dobrú svetlostálosť, avšak na úkor trvanlivosti textilného materiálu.

Izomérom juglonu je *lawson*, účinná zložka najznámejšieho farbiaceho prostriedku pripravovaného z heny, už storočia používaný k farbeniu vlasov, fúzov a nechťov.

Lapachol je žlté farbivo, ktoré je možné získať z rôznych tropických drevín. Medzi deriváty 1,4-naftochinonu patria aj rozmanité zlúčeniny izolované z morských ježkov, nazývajúce sa *spinochromy*, ktoré sú rozmanito zafarbené – červená, zelená, fialová, čierna.

1.2.2.3 Deriváty antrachinonu

Tvoria najväčšiu skupinu chinonových farbív, ktorá zahŕňa alizarín a farbivá z červov. Veľmi rozšírenou a používanou rastlinou bola všeobecne *morena farbiarska*, pôvodom z južného Francúzska, neskôr rozšírená do strednej Európy. Vďaka ostro červeným odtieňom mala jedno z najväčších uplatnení. Najlepšia morenová farba pochádzala z Turecka – turecká červeň. farbenie tureckou červeňou bol veľmi komplikovaný proces, rozšírený vďaka tomu, že táto metóda bola jediná, pomocou ktorej bolo možné farbiť bavlnený tovar na jasne červenú s primeranými stálosťmi. Okrem toho slúžila morena k farbeniu na ružovú, fialovú i čiernu (podľa použitého moridla). Morena bola používaná už v starom Egypte, je známa z Perzie, Arábie a Mezopotámie, najstaršie nálezy moreny sú na bavlně z Moganjo Daro v Indus Valley, datované z obdobia okolo 3000 pred našim letopočtom.

V koreňoch moreny farbiarskej sa nachádza kyselina ruberythrová, tzv. heteroglykosid, ktorý sa hydrolýzou štiepi a poskytuje alizarin, ten v kombinácii so soľou hliníku vytvára nerozpustné farebné látky. Je to 1,2-dihydroxy-9,10-antrachinon, dnes vyrábaný už len synteticky.

1.2.2.4 Melaníny

Melaníny patria medzi makromolekulárne farbivá s chinonovou štruktúrou vznikajúce v telách cicavcov enzymatickou oxidáciou tyrosinu, sú žltej až červenohnedej farby a sú zodpovedné za zafarbenie kože, chlpov, vlasov. Albínom toto farbivo chýba, pretože si ho organizmus nedokáže vyrobiť.

1.2.3 Pyranové farbivá

Pyranové farbivá sa nachádzajú hlavne v rastlinných kvetoch a plodoch a výrazne sa podieľajú na zafarbení prírody. Do skupín sa delia podľa obsahu základného skeletu: *xanthony*, *flavonoidy-flavony*, *izoflavony*, *flavonoly*, *anthokyaniny* a zložitejšie *pyranové farbivá*. Štruktúra pyranových farbív je odvodená od pyranu, heterocyklu s jedným atómom kyslíku. Z chemickej podstaty sú to glykosidy rozpustné vo vode, ktoré sa hydrolyzou štiepia na cukor a na farebný heteroglykosid. Rastlinám dodávajú farby od žltej cez červenú až po modrú.

1.2.3.1 Xanthony

Najznámejším farbivom z tejto skupiny derivátov je *gentisin*, ktorý obsahuje dve hydroxylové a jednu methoxylovú skupinu. Gentisin je žltá zlúčenina, ktorá sa nachádza napríklad v koreni horca.

1.2.3.2 Flavonoidy

Flavonoidy sú najpoužívanejšie deriváty základných zlúčenín s hydroxylovými alebo methoxylovými skupinami na fenylovom zvyšku a s hydroxylovými skupinami v polohách 5 a 7 chromového, respektíve 3, 5 a 7 benzpyriliového systému.

Flavony a izoflavony

V tejto skupine sa nachádzajú glykosidy, napr. hesperidin, dodávajúci žltú farbu citrusovým plodom, žltý apigenin, farbiaci rumanček pravý, zeler a petržlen

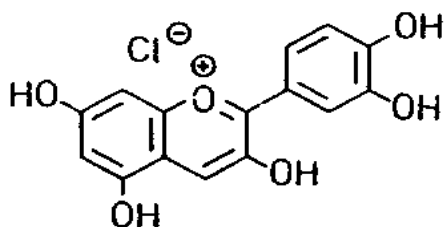
Kvety kručinky farbiarskej pravej obsahujú žltý glykosid gentisin, účinkujúci ako fytoestrogen, hojne používanú v minulosti. Kručinka farbiarska je jasne žltá vikvovitá rastlina rastúca na okrajoch lesov. Podľa spôsobu morenia je možné získať farby od svetložltej, cez svetlozelenožltú až po čokoládovo hnedú.

Flavonoly

K flavonolom patrí jedno z najrozšírenejších rastlinných farbív – kvercertin – tetrahydroxyflavonol, ktorý je možné získať z dubovej kôry. Ďalej sa nachádza v chmeli, čaji, kukurici, cesnaku, plodoch gaštanu, atď. Je to žltý až oranžovohnedý kryštalický prášok rozpustný v liehu a takmer nerozpustný vo vode. Používal sa k farbeniu bavlnených, vlnených i hodvábnických vlákien, na ktorých vytváral žlté až červené laky.

Anthokyaniny

Anthokyaninmi sa nazývajú deriváty flaviumchloridu, ktoré tvoria základ červených, fialových a modrých farieb najmä rastlinných kvetov a plodov. Ich farba je závislá od pH prostredia a prítomnosti jónov niektorých kovov (železo, hliník). Vznikajú redukciou flavonoidov, ktorú je možné laboratórne prevádzať pomocou kovového horčíku a kyseliny octovej. Z flavonolu kvercetin tak vznikne napr. cyanidin, heteroglykosid farbiva červenej ruže, či modrej nevädze. Že sa jedná o kvercetin, aj keď je inak zafarbený, je dané tým, že anthokyaniny sú prirodzené acidobazické indikátory, ktoré podľa koncentrácie vodíkových kationov menia svoju štruktúru.



cyanidin

Anthokyaniny sa z prírodného materiálu izolujú okysleným ethanolom (1-5% HCl). Hydrolýzou sa anthokyaníny štiepia na cukry a heteroglykosidy *anthokyanidíny*. Pre ich delenie je vhodná *papierová chromatografia* a hlavnou identifikačnou metódou je spektrometria.

Podľa druhu rozoznávame len 5 druhov anthokyanínov: červený *pelargonidin* z pelargónií, *kyanidin*, ktorý je v kyslom prostredí červený – ruže, čerešne, brusnica pravá, hortenzia veľkolistá a v alkalickom prostredí je modrý – nevädza. Ďalej to sú syte purpurový *delfinidin* z macošiek a červeného hrozna, ružový *peonidin* z pivonky lekárskej a purpurový *petunidin* z petúnií.

Redukciou anthokyanidínov vznikajú *katechíny*, ktoré sa nachádzajú v čaji, v smrekovej a dubovej kôre. Katechíny sú bezfarebné látky, ktoré ľahko polymerizujú na hnedé produkty.

1.2.3.3 Zložitejšie pyranové farbivá

Do tejto skupiny patrí jantárovo žltý *blazilín*, ktorý sa nachádza v dreve brazílskych stromov *Caesalpinia crista* a *Caesalpinia brasiliensis*, a svetložltý *hematoxylín* z *Haematoxylon campechiatum*. Oxidáciou oboch zlúčenín na svetle vznikajú oranžové až červené farbivá.

Ďalším zložitejším pyranovým farbivom je *rotenon*, ktorý je bezfarebný, ale pôsobením vzduchu vznikajú intenzívne zafarbené oxidačné produkty. Nachádza sa v rôznych druhoch rastlín, má insekticídne účinky, pôsobí paralyticky, čo využívajú africké kmene k pohodlnému rybáreniu bez toho, aby sa ryby stali nepožiteľnými.

Štruktúrne blízky rotenonu je *munduseron* z extraktu *Mundulea sericia*. Tento extrakt používajú africkí domorodci k odháňaniu krokodílov od brodov.

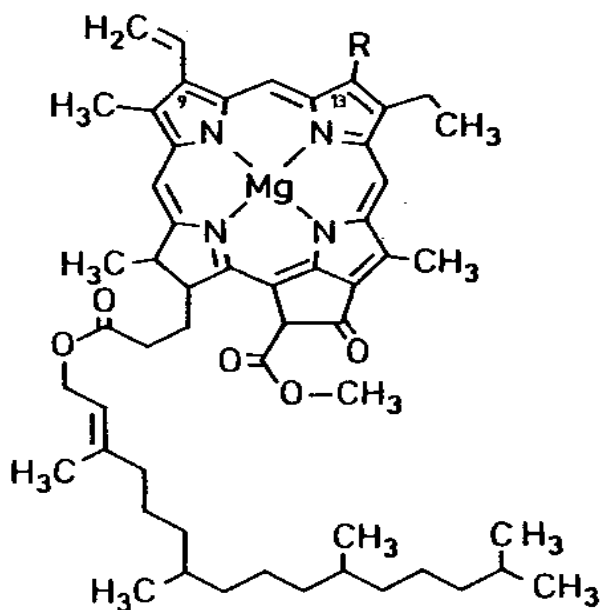
1.2.4 Pyrollové farbivá

Pyrollový cyklus tvorí základ dvoch životne dôležitých typov farbív rastlín a živočíchov. Zlúčeniny tejto skupiny majú spoločný štruktúrny základ, ktorý u porfirinových farbív tvoria štyri pyrollové jadrá spojené do cyklu methynovými skupinami ($=CH-$), u žltých farbív sú umiestnené za sebou.

1.2.4.1 Porfyríny

Cyklické usporiadanie vedie ku vzniku aromatickej zlúčeniny, ktorú voláme *porfín*, jej substituované deriváty sa nazývajú *porfyríny*. Porfín je rovinný aromatický systém, ktorý ľahko stráca oba vodíky na dusíkových atómoch a vytvára tak dvojmocný anión, ku ktorému sa potom viažu katióny kovov Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .

Medzi porfyríny patrí zelené rastlinné farbivo – *chlorofil*, ktorý sa nachádza vo všetkých častiach zelených rastlín. Chlorofil je katalyzátorom fotosyntézy, nie je jednotný, ale skladá sa z dvoch chemicky podobných farbív – *chlorofilu a* a *chlorofilu b*. V molekulách oboch chlorofilov je estericky viazaný diterpenický alkohol – *fytyl*. Molekula chlorofilu obsahuje atóm dvojmocného horčíku, komplexne viazaného ku všetkým dusíkovým atómom porfyrínu.



chlorofil

1.2.4.2 Žlčové farbivá

Štruktúra žlčových farbív je založená na štyroch pyrollových jadrách spojených lineárne pomocou methynových alebo methylenových skupín. Žlčové farbivá v organizme vznikajú biochemickým štiepením *hemu* zo zaniknutých červených krviniek.

Medzi najznámejšie žlčové farbivá patrí *bilirubin*, ktorý je prítomný v žlči ako glukoronid – glykosid kyseliny D-glukuronovej a ktorého farba je oranžovočervená, a *urobilin*, ktorý je oranžovožltý, a nakoniec modrozelený *biliverdin*.

Tieto farbivá boli tiež objavené vo vaječných škrupinách vtákov a v krídlach, a kožnom pigmente hmyzu.

1.2.5 Indolové farbivá

Ďalšími z rady rastlín používaných pre farbenie sú indický *modrel farbiarsky* a ázijský *farbovník obyčajný*. Tieto rastliny obsahujú v listoch glykosid *indikan*, ktorého heteroglykosidom je žltý *indoxyl*. Indigo je vo vode nerozpustné, vďaka čomu proces farbenia vyžaduje redukciu na rozpustnú indigobelobu, následuje vzdušná oxidácia, pri ktorej vznikne jedno z najstálejších textilných farbív – indigo.

Indigo je jedným z najstarších farbív aj napriek tomu, že jeho aplikačný proces je veľmi komplikovaný. Záznamy o jeho použití sú staré viac než 4000 rokov.

Dibromderivátom indiga je známy *antický purpur*, získavaný zo vzácného mäkkýša *ostranky jadranskej*. K získaniu 1,4 g farbiva je potrebné 12 000 mäkkýšov.

Toto farbivo poznali už v staroveku Féničania, ktorí boli považovaní za majstrov farbiarskeho remesla. Záznamy o používaní antického purpuru sa dochovali aj zo 16. storočia pred našim letopočtom zo starovekých miest na Kréte, v Peru a v Mexiku.

1.2.6 Pterinové farbivá

Pterinové farbivá sú hydroxyderiváty a aminoderiváty *pteridínu*, ktorý má rôznu farbu. Už v roku 1895 anglický biochemik Sir Gowland Hopkins poznal, že farbivá krídiel denných motýľov sú chemicky blízke kyseline močovej. Jedná sa o *leukopterin* z beláskov, ktorého farba je biela a *xanthopterin* zo žltohlávkov, ktorý je žltý, vyskytuje sa tiež u ôs, sršňov a v malom množstve v ľudskom moči. Ďalej je rozoznávaný červený *erythropterin* a zlatožltý *chrysopterin*, ktoré boli izolované tiež z motýľích krídiel. A nakoniec *ichthyopterin*, modro fluoreskujúce farbivo, ktoré bolo izolované z kože rýb.

1.3 Potravinárske farbivá

Európska smernica 94/36/EC a 95/45/EC reguluje používanie potravinárskych farbív. Celý text smerníc je dostupný na web stránkach Európskej Únie. Smernice nerobia rozdielnosť medzi synteticky produkovanými farbivami, farbivami získanými z prírodných zdrojov a medzi syntetickými duplikátmi prírodných komponent.

Smernica 94/36/EC odkláda požiadavky na čistotu pre každé povolené farbivo. Požiadavky sú jednoduché, hlavne v započítaní špecifikácií pre „extrakty“, prevod rozdielne povolených úrovní farbív a požiadavky pre certifikácie.

EC smernice zaviedli nomenklatúru pre všetky potravinárske farbiva. V európskom systéme sú série čísiel pridelené povoleným potravinárskym farbivám. Iné typy prísad zahŕňajú iné časti číselných schém. Farby spadajú do registru E100 až E199. Patria sem napr.: E100 kurkuma, E101 riboflavín, E123 amaranth, E140 chlorofily, E150 karamel,

E160 karotény, E161 lutein, E163 anthokyaniny, E173 striebro, E175 zlato, E180 litholrubín BK.

Účelom číselného systému je jednoduchosť označenia potravinárskych produktov, ale tiež uistiť spotrebiteľa, že sa prídavné farbivá stotožňujú s EC štandardmi. Nanešťastie, niektorí spotrebitelia si utvorili opačný názor, veriac, že prítomnosť „E-čísla“ na štítku potraviny je oznamovací spôsob riskovania zdravia. V extrémnej, niektorí spotrebitelia veria, že čím vyššia numerická hodnota, tým vyšší risk. Vybrané trhy v Európskej únii, potravinársky priemysel sa pokúša udržať svoje „voľné“ označovanie E-číslami. Európske pravidlá dovoľujú farbivám byť prehlásené ako súčasť v primárnom úmysle zmiesť niečo iného než farbu; E-čísla nie sú potom požadované. Často je tu jednoduchá otázka sily odtieňa. Zeleninové džúsy s nízkou silou zafarbenia a vysokou úrovňou použitia môžu byť označené ako prísady. Vo verzii s väčšou koncentráciou by potom mohli byť prehlásené za farbivá.

Smernica 94/45/EC stanovuje, aké jedlo môže byť farbené, aké farby môžu byť použité a v akej úrovni. Je to rozdelené:

- Annex I: listina povolených potravinárskych farbív,
- Annex II: „potravinárske látky“ nesmú obsahovať prídavné farbivá,
- Annex III: len do niektorých druhov môžu byť farbivá pridané,
- Annex IV: farbivá povolené len pre určitý druh použitia,
- Annex V: farbivá povolené v iných „potravinových látkach“,
- Anex II a III.

Listina schválených farbív je za predpokladu, že sú tu značné obmedzenia na použitie väčšiny farbív.

Keď vznikli americké zákony s krátkou listinou farbív, u ktorých musí byť dokázané, že sú absolútne zbavené risku, EC zákony priblížili bezpečné vydanie z iného smeru. Toto priblíženie je minimum na základe ľudského odhalenia k individuálnym farbivám, je to povolený denný príjem (ADI). ADI je odhad množstva látok, na základe štúdií krmenia zvierat, ktoré môžu byť požitú patrne bez risku. ADI je vyjadrený v jednotkách mg/kg ľudskej váhy. V prípade farbív bol vzorec potravinárskej spotreby prehliadnutý a typická diéta nezmenená. Tieto informácie boli potom prekryté vyjadrením potravinárskych dát. Maximálna povolená úroveň bola kalkulovaná k udržaniu odhadu požitých látok pod ADI.

Tento prístup často znamená použitie veľkého množstva farbív k dosiahnutiu žiadaného efektu. Napr. na približný zovňajšok farebného oranžového cukorkandlu FD&C žltá č.6 (žltá zapadajúceho slnka, E110) používajú potravinári v EU nasledujúcu kombináciu: 50 ppm E110 (povolené maximum), 200 ppm Quinoline žltá (E104) a 50 ppm Allura červená (E129), celkovo 300 ppm. 300 ppm celkového farbiva je maximum pre tieto farbivá v konfekcii. Práve preto tu stále nemôže byť dostatočný vizuálny farebný ráz. V tom prípade vedci doplnia tieň použitím rozprášenia „paprika extrakt“ (E160c), ktoré je povolené ako „toľko, koľko je potrebné“.

Trebárs je nemožné postarať sa o detaily každej syntetickej farby, ktorá je povolená pre použitie v potravinách kdekoľvek na svete, je však možné hovoriť o daných termínoch na základe chemických tried farbív.

1.4 Syntetické farbivá

V 19. storočí sa začali farbivá vyrábať chemickou syntézou, stali sa dostupné, pomerne lacné a stále. V súčasnosti máme možnosť vybrať si na trhu z veľkej palety farbív so širokou škálou brilantných odtieňov.

Na zafarbenie polyesterovej tkaniny do kombinácie s prírodnými farbivami boli použité disperzné farbivá. Tie sa používajú na farbenie hydrofóbných vlákien, pretože obsahujú väčšie skupiny atómov a ťažšie atómy (chlór, bróm), ktoré zvyšujú molárnu hmotnosť a zlepšujú stálosť v sublimácii. Sú nepatrne rozpustné vo vode – docielenie rozpustnosti pomocou polárnych skupín, a rozpúšťajú sa nejónicky. Čím dlhšia je molekula farbiva a obsahuje viac substituentov, tým má farbivo hlbší odtieň. Prídavok dispergátoru do farbiacej kúpele pomáha udržiavať stabilitu disperzie farbiva v kúpeli; bežne sa využívajú anionické dispergátory na báze sodných solí naftalensulfokyselin.

1.5 Textilné materiály

1.5.1 Bavlnené vlákna

Bavlnené vlákno vyrastá z pokožky semien bavlníku, pred vysušením je vlákno valcovitého tvaru. Vlákno najprv rastie ako tenkostenná trubička do dĺžky a je vyplnené protoplazmou. V ďalších dňoch prirastajú celulózové prstence – lamely. Po prasknutí tobolky zvyšky protoplazmy vysychajú a vlákno dostáva svoj charakteristický tvar skrútenej stužky, v priečnom reze ľadvinkovitého tvaru.

Vlákno je potiahnuté kutikulou, čož je veľmi tenká (cca 0,1µm) primárna stena, ktorá tvorí povrch zrelého vlákna, a je veľmi pevná. Asi po 25 dňoch sa začína vytvárať sekundárna stena, ktorá tvorí zhruba 95% vlákna. Terciárna stena predstavuje vnútornú vrstvu, ktorá ohraničuje lumen.

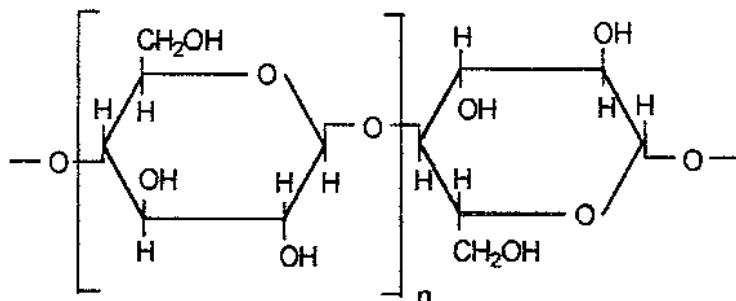
1.5.1.1 Chemické zloženie bavlny

Chemické zloženie bavlny sa líši podľa druhu bavlny, klimatických podmienok a stupňa zrelosti.

Priemerné zloženie bavlny:	celulóza	88 – 96 %
	pektíny	0,9 – 1,2 %
	bielkoviny	1,1 – 1,9 %
	minerálne soli	0,7 – 1,6 %
	organické kyseliny	0,5 – 1,0 %
	vosky	0,3 – 1,0 %
	cukry	0,3 %
	ostatné	0,9 %

Celulóza tvorí najväčšiu časť bavlneného vlákna a nachádza sa hlavne v sekundárnej stene.

Celulóza je po chemickej stránke polysacharid, ktorého základnou stavebnou jednotkou je β -D-glukopyranóza.



β -D-glukopyranóza

1.5.1.2 Vlastnosti bavlny

Chemické vlastnosti – účinok chemických činidiel na bavlnené vlákno

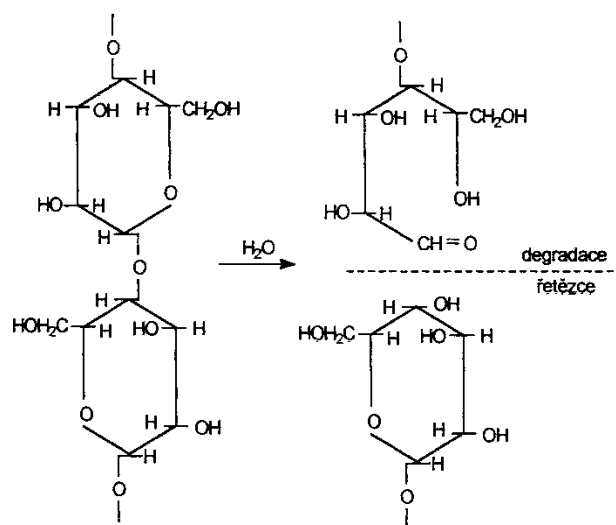
Účinok vody

- pri styku s vodou sa bavlna nerozpustí, ale bobtná v nej. Dlhodobý účinok vody, obzvlášť za vyššej teploty a tlaku, spôsobuje pozvoľnú hydrolýzu celulózy.

Účinok kyselin

- minerálne kyseliny celulózu hydrolyzujú na nižšie polysacharidy, takzvané *oligosacharidy*. Konečným výsledkom hydrolýzy je glukóza. Hydrolyticky degradovaná celulóza sa označuje ako **hydrocelulóza**. Rýchlosť hydrolýzy závisí na teplote, koncentrácii kyseliny a štruktúre celulóзовého vlákna. Minerálne kyseliny hydrolyzujú celulózu ľahko. Organické kyseliny sú ďaleko menej účinné, a to i kyseliny najsilnejšie. Slabé organické kyseliny vznik hydrocelulózy prakticky nevyvolávajú.

Schématicky je možné znázorniť hydrolýzu takto:



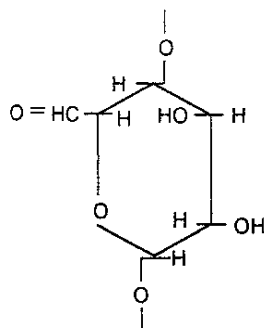
Účinok alkálie

- roztoky alkalických hydroxidov značne zvyšujú bobtnanie celulózy (celulózy s nižším polymeračným stupňom sa dokonca v týchto roztokoch rozpúšťajú). Alkalické roztoky vyvolávajú zmenu štruktúry a vlastností celulóзовých vlákien a zvyšujú ich farbiteľnosť.

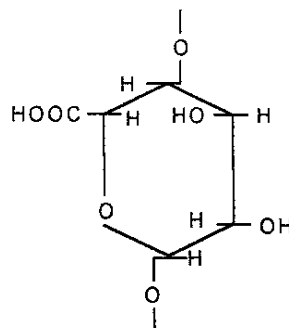
Vplyv oxidačných činidiel

- ďaleko komplikovanejšie než hydrolýza je oxidačné štiepenie celulózy. V molekule celulózy sú primárne a sekundárne alkoholické skupiny, ktoré možno oxidovať. Produkty vzniknuté oxidáciou sa nazývajú **oxycelulózy**. Takmer každé oxidačné činidlo, ktoré celulózu oxiduje, má svoje špecifické zvláštnosti; oxiduje len niektoré skupiny do určitého stupňa, oxidácia prebieha rôzne v rôznych hodnotách pH a tak ďalej. Len niekoľko málo oxidačných činidiel oxiduje celulózu na presnejšie definované produkty. Väčšina činidiel oxiduje hydroxyly na druhom, treťom i šiestom uhlíku, a to za vzniku *aldehydických i karboxylových skupín*.
- oxidácia nemusí prebiehať na všetkých glukopyranózových jadrách rovnako. Niektoré glukopyranóзовé jednotky môžu byť plne oxidované, iné čiastočne a niektoré vôbec. Je preto účelné rozlišovať len celkové vlastnosti vzniknutých oxycelulóz a nie presne špecifikovať polohu jednotlivých oxidovaných skupín.
- v praxi sa obvykle rozlišujú oxycelulózy **kyslého** a **redukčného** typu. Už samotné názvy naznačujú, že redukčné oxycelulózy majú mnoho aldehydických skupín, a kyslé oxycelulózy majú mnoho karboxylových skupín. Približne

možno povedať, že oxidácia v kyslom a neutrálnom prostredí vedie prevažne k redukčným oxycelulóзам a oxidácia v alkalickom prostredí ku kyslým oxycelulóзам. Niektoré typy oxycelulóз možno naznačiť nasledujúcimi vzorcami:



redukční typ



kyslý typ

1.5.1.3 Koloristické vlastnosti bavlny

Farbiarske vlastnosti celulóзовých vlákien závisia na:

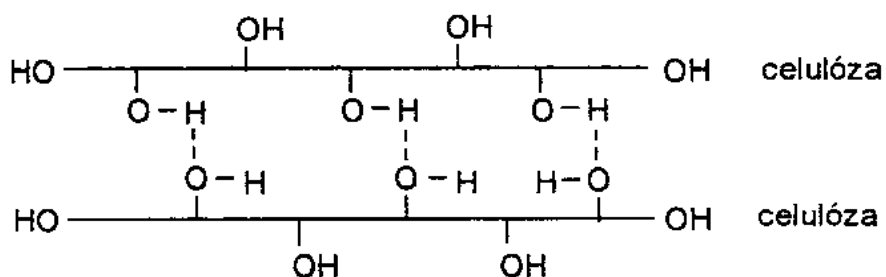
- 1.) usporiadání molekul vo vlákne,
- 2.) chemickom zložení celulózy,
- 3.) pôvode, zrelosti a klimatických podmienkach.

Usporiadanie makromolekul vo vlákne:

Celulóza je vo vode nerozpustná, ale bobtná v nej. Pri tom preniká vodný roztok do jednotlivých oblastí vlákna. Toto prenikanie však nie je rovnomerné a závisí na usporiadání makromolekul vo vlákne. Oblasti, kde sú reťazce celulózy pravidelne usporiadané a orientované rovnobežne s osou vlákna, sa nazývajú **kryštalické**. Oblasti, kde sú reťazce usporiadané nepravidelne – chaoticky, sa nazývajú **amorfné**.

Čím viac sú makromolekulárne reťazce kryštalizáciou a orientáciou usporiadané, tým obtiažnejšie je prenikanie vodného roztoku. Je to spôsobené existenciou tzv. **kohéznych** (príťažlivých) sil medzi jednotlivými reťazcami. Jednou z týchto sil môže byť tzv. **vodíkový mostík**, čož je väzba vodíku s dvoma rovnakými či rôznymi silno elektronegativnými prvkami.

Schematické znázornenie tejto väzby ukazuje nasledujúce schema:



Tento vodíkový mostík vzniká tým ľahšie, čím bližšie sú jednotlivé reťazce u seba. Preto sú kohézne sily v kryštalických oblastiach značné a v amorfných oblastiach, kde sú reťazce ďalej od seba, veľmi malé. Tým je prenikanie vody v kryštalických oblastiach pomalšie, pretože voda musí tieto súdržné sily medzi reťazcami prekonávať, ale v amorfných oblastiach nie. V celulózovom vlákne existujú i kapilárne póry a kanáliky, ktoré sa bobtnaním rozširujú. Preto je nutné pri farbení s bobtnaním vlákien vo vode počítať, pretože nerovnomerným bobtnaním môže vzniknúť i nerovnomerné zafarbenie.

Chemické zloženie celulózy:

Farbiteľnosť celulózy závisí tiež na jej chemickom zložení. Je pochopiteľné, že hydrolyzovaná forma celulózy i kyslej a redukčnej oxycelulózy budú inak farbiteľné než nepoškodená celulóza.

Pôvod, zrelosť a klimatické podmienky:

Farbiteľnosť bavlny je ovplyvňovaná i pôvodom, zrelosťou a klimatickými podmienkami pri jej raste a zbere. Vlákna, ktoré boli na kultivačných plochách zasiahnuté dažďmi alebo mrazom, strácajú lesk, nadobúdajú sivý nádych a ponekiaľ odlišne sa farbajú. Podmienky rastu majú vplyv i na zrelosť bavlny. Vlákna zrelé majú plne vyvinutú sekundárnu celulóзовú stenu, polozrelé a nezrelé majú túto stenu slabšiu, mŕtvé ju prakticky nemajú. Pretože sekundárna stena je nositeľom zafarbovacích schopností vlákna, mŕtvé vlákna sa nezafarbovujú a ostatné sa farbajú podľa stupňa zrelosti.

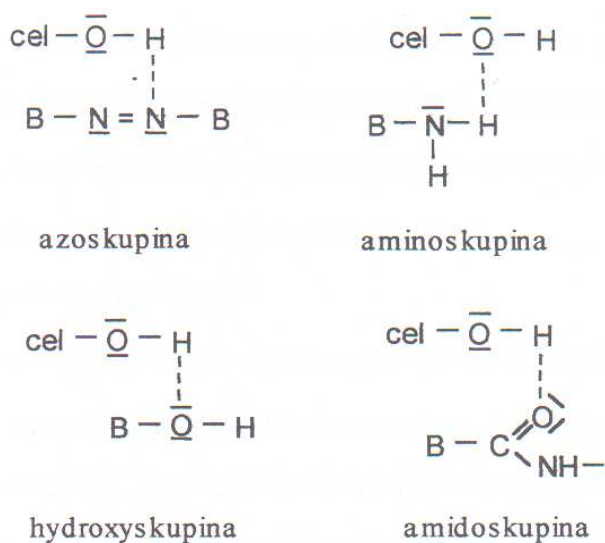
Celulóza, ktorú môžeme vo všeobecnom pojatí znázorniť výrazom **cel – OH**, sa vo vodnom roztoku tiež jonizuje a získava záporný náboj. Schema reakcie:



Na začiatku farbiaceho procesu prebieha **adsorpcia**, to jest ukladanie častíc farbiva z kúpele na povrchu vlákna. Pretože vlákno i čistočky farbiva majú záporný náboj, spomaľuje sa táto adsorpcia elektrickou odpudivosťou. Skoro po jej začiatku dochádza k **difúzii** farbiva z povrchu vlákna do jeho vnútra, pričom čistočky farbiva prenikajú do kapilárnych pórov a kanálikov, ktoré sa sbobtnaním vlákna rozšírili. Difúzia je umožnená veľkým koncentračným spádom, pretože koncentrácia farbiva na povrchu vlákna je veľká a vo vnútri vlákna minimálna. Difúzia tiež poruší rovnovážny stav medzi farbivom v kúpeli a na povrchu vlákna. Množstvo farbiva na povrchu vlákna sa zmenší, a tým sa môže ďalšia časť farbiva z kúpele adsorbovať na jeho povrchu. Už v začiatkovej fáze farbiaceho procesu prebieha adsorpcia a difúzia súčasne, jednotlivé fázy procesu sa navzájom prelínajú. Difúzia prebieha ale pomalšie než adsorpcia, takže je nutné počas farbenia počítať s dlhším časom pre prienik farbiva do vlákna.

V ďalšej fáze farbiaceho procesu dochádza k upevňovaniu farbiva vo vlákne, k jeho **fixácii**. Toto upevňovanie je spôsobené priťažlivými silami medzi molekulami celulózy a farbiva. Tieto sily sú svojou povahou fyzikálno-chemické a závisia predovšetkým na konštitúcii farbiva i vlákna a na veľkosti častíc farbiva v kúpeli i na vlákne.

Ich pôsobenie je uskutočňované prostredníctvom vodíkových mostíkov (ako najsilnejších väzieb v sústave) a van der Waalsových sil. Väzby vodíkovým mostíkom medzi –OH skupinami celulózy a niektorými skupinami farbív môžu vzniknúť napríklad takto:



Po určitej dobe farbenia sa celý proces ukončí. Nastane rovnovážny stav medzi farbivom upevneným vo vláknach a zvyšným farbivom v kúpeli.

1.5.1.4 Vplyv faktorov na priebeh farbenia

Vplyv teploty a doby farbenia

Veľmi dôležitým činiteľom, ktorý značne ovplyvňuje priebeh farbenia, je teplota. Správne volená teplota pôsobí na stupeň vyčerpania kúpele, ovplyvňuje prefarbenie vlákien a tým tiež rýchlosť farbenia a stálosti zafarbenia. Pri voľbe teploty farbenia sa berie v úvahu začiatkový stupeň disperzity farbiva v kúpeli. Za vyšších teplôt sa farbí výhodne tými farbivami, ktoré tvoria pri nižších teplotách veľké zhluky molekúl, ktoré sa potom zahrievaním rozpadajú na jednotlivé molekuly, ktoré môžu ľahšie difundovať do vnútorných priestorov vlákna. Stav farbiva sa tak približuje optimálnej disperzii. Účinok zvýšenej teploty sa však neprejavuje u všetkých farbív rovnako. Niektoré farbivá vytvárajú optimálnu disperziu už za nižších teplôt, to jest zafarbuje vlákno pri 60°C a niekedy dokonca i pri 40°C.

Sústava vlákno / kúpeľ / farbivo je v priebehu farbenia v rovnováhe, ktorá je až do dosiahnutia konečného rovnovážneho stavu za daných podmienok farbenia neustále porušovaná difúziou menších častíc farbiva z roztoku do vlákna a vyrovnávaná rozpadom ďalších agregátov v menšie útvary. Tento proces nie je závislý iba na čase, ale tiež na rade ďalších skutočností, ako sú vlastnosti farbeného vlákna, intenzita styku kúpele s materiálom, teplota a prísady elektrolytu, čož spolu s dobou potrebnou pre egalizáciu zafarbenia určuje čas potrebný k farbeniu v rozmedzí 60 – 90 minút.

Vplyv elektrolytu vo farbiacej kúpeli

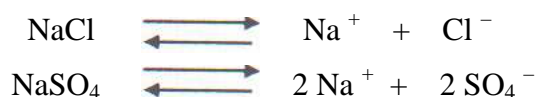
Rovnovážny stav pri farbení možno veľmi ľahko porušiť prídavkom vhodných solí, tzv. **elektrolytov**. Najčastejšie sa používa chlorid sodný (kuchynská soľ) alebo síran sodný (Glauberova soľ). Na priebeh farbenia pôsobia dvojitém spôsobom:

a.) znižujú elektrickú odpudivosť medzi farbivom a vláknom;

z predchádzajúceho vyplýva, že farbivo a celulóza sú schopné sa vo vodnom roztoku jonizovať. Schema:



Z rovníc je vidieť, že textilný materiál i farbivo majú súhlasné náboje, ktoré sa odpudzujú. Ak pridáme do systému elektrolyt, i ten podlieha jonizácii. Schéma:



Prídavkom elektrolytu vlastne zanesieme do systému malé pohyblivé sodíkové jóny, ktoré sú nabité kladne a priťahujú sa k zápornému náboju materiálu. Tým jeho záporný náboj eliminujú a znižujú tak elektrickú odpudivosť medzi farbivom a vláknom.

b.) ovplyvňujú stupeň disperzity farbiva v kúpeli;

vnesením sodíkových katiónov do systému tiež zvyšujeme ich koncentráciu na pravej strane reakcie jonizácie farbiva a celú rovnováhu reakcie posúvame sprava doľava, teda potlačujeme vlastne jonizáciu molekúl farbiva. Tým jednak znižujeme elektrickú odpudivosť, pretože farbivo zostáva bez náboja a jednak zachováame čo najviac farbiva v optimálnom stupni disperzie. Agregáty farbiva sa totiž môžu v roztoku rozpadáť i na častice menšie než je optimálny stupeň disperzie, tým ľahko difundovať do vlákna, kde ale nie sú tak pevne viazané a prechádzajú späť do kúpele.

Vplyv pomeru kúpele

Na stupeň vytiahnutia farbiva má vplyv i pomer kúpele. Môžeme povedať, že čím väčší je pomer kúpele, tým je horší stupeň vytiahnutia farbiva. Preto sa kratšie kúpele volia pri farbení na tmavé odtiene a opačne, pre farbenie svetlých odtieňov sa volia kúpele dlhšie. Tieto dlhšie kúpele sice spomalia postup farbenia, ale súčasne priaznivo ovplyvnia egálnosť zafarbenia. Rozhodujúce pre voľbu dĺžky farbiacej kúpele je však strojné zariadenie.

1.5.1.5 Farbivá pre bavlnu

Bavlnu je možné farbiť:

- substantívnymi farbivami
- kypovými farbivami
- reaktívnymi farbivami
- indigosolovými farbivami
- nerozpustnými azovými farbivami,
- sirnými farbivami.

1.5.1.6 Farbenie prírodnými farbivami

Na rozdiel od synteticky pripravených farbív majú farbivá získané z prírodných materiálov jemnejšie a tlmené odtiene. U týchto druhov o to viac závisí na koncentrácii farbiacej kúpele. Každý materiál neprijíma farbivo rovnako dobre. Najsytejšie sa farbía tkaniny z vlny a hodvábu, bavlna a ľan sú dosť obtiažne farbitel'né a plne syntetické materiály sa vo väčšine prípadov nedajú zafarbiť týmto spôsobom vôbec. Okrem polyamidu (PA), ktorý sa farbí dobre.

Pred vlastným farbením je nutné textilný materiál dokonale vyprať a vypláchnuť. Farbiaca kúpeľ sa pripravuje z nadrobno natrhaných alebo nakrájaných častí príslušných rastlín, ktoré sa pridávajú do vody a varia, alebo sa roztok prefiltruje a používa sa ako čistá kúpeľ. Farbiacu kúpeľ necháme vychladnúť na 30 – 40°C a vnesieme textilný materiál. Teplota, na ktorú sa kúpeľ zahrieva, záleží na druhu rastliny. Vo väčšine prípadov môže teplota presahovať 90°C, sú však samozrejme i výnimky. Podľa toho, ako intenzívny výsledný odtieň chceme získať, nechávame materiál ponorený kratší alebo dlhší čas. Niekedy sa pri farbení uplatňujú elektrolyty - chlorid sodný, uhličitan draselný, chlorid amonný, síran sodný, prípadne slabá organická kyselina. Farbenie sa môže prevádzať i následne už v použitých kúpeľiach, kedy dostaneme slabšie, odtieňovo totožné zafarbenie.

1.5.2 Syntetické vlákna (materiály)

Dnes predstavujú najdôležitejšiu skupinu textilných vlákien. U týchto vlákien je možné zámerne meniť jak chemické zloženie, tak i geometriu a štruktúru. Obvykle sú vyrábané tavným zvlákňovaním z nízkomolekulárnych zlúčenín.

1.5.2.1 Polyesterové vlákna (PES)

Prvé miesto medzi syntetickými vláknami (cca 48 % produkcie), stála dynamika rastu. Prvé patenty na PES podali Whinfield, Dickson v r. 1941. V r. 1947 sa vyrábal v Anglicku Terylena a v USA Dacron. Ide o kondenzačný produkt s esterovou väzbou v hlavnom reťazci.

Z kyseliny tereftalovej a etylénglykolu sa podarilo pripraviť polyetyléntereftalát (má vysokú čistotu – 99,95 %).

Z diolu $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ a dikarboxylovej kyseliny $\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$ vzniká ester.

1.5.2.2 Vlastnosti PES vlákien

- dobrá odolnosť voči zriedeným kyselinám,
- alkálie sú naopak príčinou hydrolýzy,
- teplo spolu s vlhkom – čiastočná hydrolýza,
- fotodegradácia v UV žiarení (300nm),
- zlá farbiteľnosť (farbenie pod 100°C iba s použitím prenašača),
- možnosť farbiť disperznými farbivami,
- časté použitie do zmesí s vlnou, bavlnou, viskózou,
- dobrá odolnosť voči oderu,
- dobrá termická odolnosť (200°C),
- dobré mechanické vlastnosti,
- termoplasticita,
- nízka navlhavosť,
- vysoká žmolkovitosť,
- nabíjanie elektrostatickou elektrinou,
- vysoká merná hmotnosť.

1.6 Fotochemická degradácia zafarbených textilných vlákien

Vplyvom slnečného svetla na textilné vlákna vznikajú chemické reakcie, ktoré zhoršujú fyzikálne vlastnosti vlákna. Súčasne sa znižuje polymeračný stupeň makromolekuly vlákna. Stupeň poškodenia nie je u všetkých vlákien rovnaký a je nutné rozlišovať, či je textília chránená ešte sklom, alebo nie je. U tkaniny rozhoduje tiež jej konštrukcia, dostava po osnove a po útku a počet zákrutov osnovných a útkových nití. Fotochemická degradácia je tiež sensibilovaná farbivom. Vplyv farbiva je odvislý od druhu vlákna a zdá sa byť veľmi podobný oxidatívnej degradácii. Ide o vplyv farbív priamych, kyslých, sirných, kypových a disperzných.

Účinok ultrafialového a viditeľného žiarenia na degradáciu farebnej a nefarebnej bavlny, prírodného a viskóзовého hodvábu, polyamidov a acetátového hodvábu je v neprítomnosti kyslíku nepatrný, je ľahostajné, či sú v ovzduší prítomne stopy pary alebo nie. V prítomnosti vzdušného kyslíku sa zvyšuje účinok krátkovlnného ultrafialového a viditeľného žiarenia na zafarbenú i nezafarbenú bavlnu za prítomnosti vodnej pary. Sensibilný vplyv farbiva je pritom podstatný.

U ostatných druhov vlákien nie je vplyv vodnej pary tak výrazný, ale je podmienený teplotou a druhom farbiva. Na degradáciu acetátu celulózy pôsobí zmena vlhkosti všeobecne menej než na degradáciu bavlny. Za podmienok súčasného vplyvu kyslíku, vodnej pary a farbiva sa tvorí peroxid vodíku. V suchom prostredí by nevznikal. Nezafarbená bavlna je omnoho viac citlivejšia k peroxidu vodíku než acetátové alebo polyamidové vlákna. Vo vodných roztokoch alebo suspenziách senzibilujúcich farbív a pigmentov vzniká po ožiarení ultrafialovým a viditeľným žiarením peroxid vodíku. Množstvo peroxidu vodíku rastie v uvedenom prostredí v prítomnosti alkálií.

Bol porovnaný tiež účinok skupiny farbív aktívnych a inaktívnych. Ukázalo sa, že naopak svetelná energia vo svojej ultrafialovej časti je skupinou aktívnych farbív viac absorbovaná. Má sa za to, že energia prijatá sensibilačnými skupinami vedie k odštiepeniu určitých atómov alebo atómových zoskupení. Pri tejto chemickej premene sú napadané celulóзовé vlákna.

Napríklad priame (substantívne) farbivá chránia celulóзовé vlákna pred účinkom slnečného svetla. Najväčší ochranný vplyv majú diazofarbivá. Naopak zásadité farbivá spôsobujú najväčšiu degradáciu celulóзовých vlákien.

1.6.1 Celulóзовé vlákna

Celulóзовé vlákna, obzvlášť bavlna, pokiaľ neobsahujú už oxidované podiely, nie sú za normálnych podmienok slnečným svetlom odbúravané. Celulóza nemá sklon absorbovať UV žiarenie. Až po zušľachtovacích procesoch, ako je farbenie a iné úpravy, sa menia jej vlastnosti a UV žiarenie je celulózou absorbované. Svetlo o dlhšej vlnovej dĺžke oxidačné procesy iba sensibiluje, pričom vo vlhkom prostredí môže vznikáť peroxid vodíku, ktorý na druhej strane sa môže ľahko rozkladať farbivom, stopami kovov a podobne.

Veľký vplyv na degradáciu celulóзовых vlákien v prírodných podmienkach má povrch a zafarbenie vlákna. Aj vlákna s veľkým leskom sú odolnejšie voči UV žiareniu, a zvýšenie lesku je možné dosiahnuť i umelou cestou, napríklad mercerizáciou. Tiež matovacie prostriedky môžu značne ovplyvňovať odolnosť proti svetlu.

1.6.2 Polyesterové vlákna

Polyesterové vlákna vykazujú väčšiu odolnosť proti slnečnému žiareniu než polyamidové vlákna.

Zostatková pevnosť PES je na rovnakej úrovni ako u bavlny, absolútna pevnosť je dvojnásobne vyššia než u bavlny; matovanie pomocou oxidu titaničitého zvyšuje citlivosť voči slnečnému svetlu. Polyesterové vlákna sú citlivé iba na žiarenie o vlnovom rozsahu 300 až 330 nm. Pretože toto žiarenie sa bezo zvyšku absorbuje okenným sklom, vykazujú polyesterové textílie za sklom (napr. záclony) vysokú životnosť.

Vo vlhkom a tropickom klimate prebiehajú degradačné procesy polyesterových vlákien omnoho rýchlejšie než v suchom prostredí. Avšak i v miernom podnebnom pásme vykazujú polyesterové vlákna za bežných klimatických podmienok väčší percentový pokles pevnosti než vlákna bavlnené alebo lykové.

1.6.3 Zvláštne spôsoby ochrany textílií proti slnečnému svetlu

K ochrane textílií okrem priamych spôsobov, to jest prísadami stabilizátorov do taveniny vlákien, môžu slúžiť i nepriame spôsoby ochrany, ktoré spočívajú hlavne v použití určitých tieniacích opatrení.

Firma Du Pont de Nemours v USA vyvinula špeciálnu úpravu bežných okenných skiel a výkladných skríň, ktorou podľa druhu zvoleného farebného odtieňa je možné redukovať na minimum UV žiarenie i vplyv infračervených tepelných lúčov.

Prípravok je založený na báze plastickej hmoty v tekutej forme a bol uvedený do obchodu pod názvom SUN-X. Bežné okenné a výkladné tabule sa týmto prípravkom natierajú. K uchovaniu absorpčných vlastností je však nutné nátery udržiavať doporučenými čističmi a voskami. Týmto špeciálnym náterom sa znižuje i nadmerné ohrievanie slnečnými lúčmi. Nátery sa pripravujú v rôznych farebných odtieňoch, od prípravku bezfarebného cez odtiene zlaté, ružové, sivé, modré, zelené i rôzne matované. Podľa zvoleného odtieňa dochádza tiež k rozdielnému pohlcovaniu svetelnej a tepelnej energie.

Bezfarebný prípravok, ktorý je vhodný pre náter výkladných skríň, redukuje dopadajúce slnečné žiarenie v tomto rozsahu:

UV žiarenie	91 %
viditeľné svetlo	12 % (400 až 740 nm)
tepelné žiarenie	16 %.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom tejto diplomovej práce bolo aplikovať vybrané prírodné farbivá na plošné textilie, otestovať svetlostálosti týchto zafarbení a sledovať chovanie prírodných farbív v kombinácii so syntetickými farbivami.

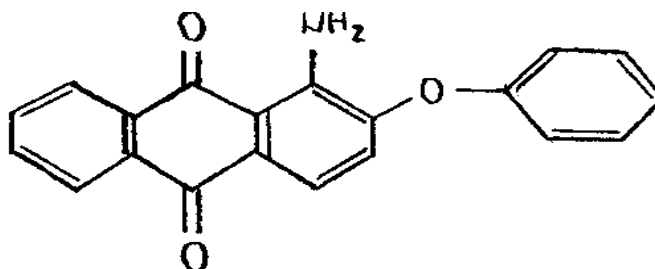
2.1 Použité farbivá

V tejto práci boli použité prírodné (potravinárske) farbivá, v nasledujúcom texte označované číslami 1 až 6, napr. karotény, anthokyany, porfyríny a pod..

Na polyesterovú tkaninu boli do kombinácie použité tieto disperzné farbivá:

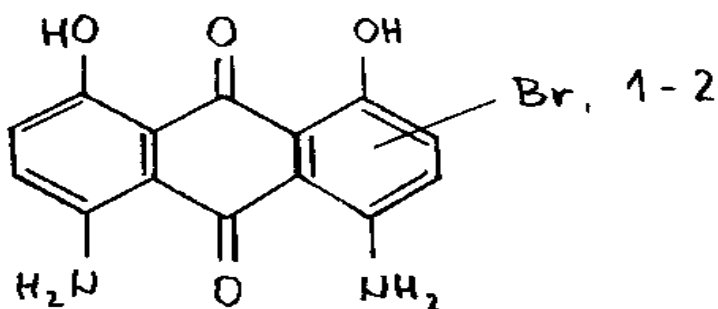
Ostacetová (brilantná) červená E-LB

Color index: Disperse Red 60



Ostacetová modrá E-LG

Color index: Disperse Blue 81



2.2 Použité textilné materiály

Jednotlivé aplikácie farbív boli prevádzané na vypratej a vyžehlenej nezafarbenej polyesterovej tkanine o plošnej hmotnosti 120 g/m^2 a orientačne na taktiež nezafarbenej bavlnenej tkanine o plošnej hmotnosti 150 g/m^2 .

2.3 Použité chemikálie

- *Spolostan 4* (KORTAMOL) – anionický dispergátor, ktorý pomáha udržiavať stabilitu disperzie farbiva vo farbiacej kúpeľi,
- *Síran amonný* – roztok pre nastavenie pH kúpele,
- *Technický lieh* – na extrakciu chlorofilu z trávy.

2.4 Pracovný postup

1.) Prírodné farbivá vo forme roztoku z extraktu boli aplikované na textilné materiály.

Stabilita na svetle skúšaných vzoriek bola skúšaná na dennom svetle a paralelne pod xenónovou výbojkou (lampou).

Pokus denným svetlom: v jeden slnečný deň boli vzorky insolované (svetlo šlo cez) a čas vystavenia dennému svetlu bol 10, 30 a 45 minút.

Pokus Xe-lampou: Vzorky boli testované v klasickom stroji Xenotest, vystavenie žiareniu trvalo 5 a 10 minút.

2.) Svetlotálosť prírodných farbív aplikovaných na polyesterový materiál bola testovaná aj pod svetlom žiarivky, no nedošlo k žiadnym farebným zmenám.

3.) Do kombinácie s prírodnými farbivami boli na polyesterovú tkaninu aplikované najprv disperzné farbivá za prídavku anionického dispergátoru Spolostan 4 a síranu amonného (úprava pH).

Dávkovanie:

- 0,1% Ostacetovej modrej E-LG
- 0,1% Ostacetovej (bril.) červene E-LB
- 1 g/l Spolostanu 4
- 2 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pomer kúpele 1:50.

Farbenie prebiehalo na horúcej vodnej kúpeľi. Najprv sa farbivo nacestilo malým množstvom studenej vody, prelialo 20-násobkom teplej vody a rozmiešalo. Potom sa obsah vliat do pripravených farbiacich nádob, v ktorých bola voda, Spolostan 4 a síran amonný. Nakoniec sa do kúpele vložil polyesterový materiál. Farbiaca kúpeľ sa pozvoľna priviedla k varu a za varu a stáleho miešania sa materiál farbilo 25 minút. Po farbení bol materiál prepraný pod tečúcou studenou vodou a vysušený v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 90°C.

Na tento predfarbený materiál boli potom aplikované štyri prírodné farbivá, a to: farbivo č.1, č.2, č.5 a farbivo č.6 . Tieto štyri prírodné farbivá boli aplikované aj na nezafarbený polyesterový materiál.

Stálosť na svetle týchto vzoriek bola skúšaná na prístroji Xenotest 450 LF v časových intervaloch 15, 30, 45 a 60 minút.

Podmienky pri osvetľovaní: % relatívnej vlhkosti = 66%

$t_{\text{prístroja}} = 26^{\circ}\text{C}$

$t_{\text{v prístroji}} = 50^{\circ}\text{C}$

$U = 90 \text{ V}$

$I = 42 \text{ A.}$

4.) Pre zhodnotenie svetlostálosti prírodných farbív bolo prevedené meranie farebnosti vzoriek z bodu 3 na remisnom spektrofotometri firmy Datacolor.

Nastavenie spektrofotometru:

- priemer meracej plochy : 18 mm
- priemer meracej clony : 5 mm
- eliminácia lesku : s leskom
- merací krok : 20 nm
- UV : 100%

Každá vzorka bola meraná 3-krát, remisné krivky jednotlivých meraní sa však lišili len veľmi málo. Výstupom pre ďalšie spracovanie bola pre každú vzorku rada remisných hodnôt v rozsahu 350 – 750 nm.

3. VÝSLEDKY

V nasledujúcej tabuľke sú výsledky testu svetlostálosti prírodných farbív aplikovaných na materiál v koncentrácii 20 g/l. Hodnoty sú udávané v sivej stupnici (5 – bezo zmeny, 1 – maximálna zmena), niektoré vzorky sa odfarbili úplne a táto najvyššia miera odfarbenia je v tabuľke pomenovaná ako „biela“.

Pre lepšie porovnanie výsledkov je tmavá od pôvodnej farby označená v štandardnej hĺbke (to je 5 na sivej stupnici).

Tabuľka 2: Svetlostálosti farbív na polyesterovej textílii

Farbivo		Štandardná hĺbka	Farba	Xe-lampa		Denné svetlo		
				5 minút	10 minút	10 minút	30 minút	45 minút
č.	1	1/12	oranžová	4	3	2	1	1
č.	2	1/25	oranžová	2	biela	3	biela	biela
č.	3	1/12	fialová	5	3-4	4-5	4	4
č.	4	1/12	fialová	5	5	5	4-5	4-5
č.	5	1/6	žltá	1	1	1	biela	biela
č.	6	1/12	zelená	3	2	1	biela	biela

Tabuľka 3: Svetlostálosti farbív na bavlnenej textílii

Farbivo		Štandardná hĺbka	Farba	Xe-lampa		Denné svetlo		
				5 minút	10 minút	10 minút	30 minút	45 minút
č.	1	1/12	oranžová	3	2	3	1	biela
č.	2	1/6	oranžová	5	5	4-5	4	4
č.	3	1/12	fialová	4	4	4-5	3-4	3
č.	4	1/6	fialová	5	4	5	5	4-5
č.	5	1/6	žltá	5	5	4-5	4	3
č.	6	1/12	zelená	4	3	1-2	biela	biela

- Farbivo č.4, farbivo č.3 a farbivá založené na ich chemickom základe sú stabilné. Farebné zmeny po 45 minútach pod denným svetlom alebo po 10 minútach pod Xe-lampou sú malé. Tieto farbivá sú stále na svetle bez vplyvu textilného materiálu.
- Farbivo č.1 je citlivé na svetlo bez vplyvu textilného materiálu.
- Farbivo č.5 je na svetle stabilné na bavlně, ale na polyesteri je veľmi citlivé na svetlo.
- Farbivo č.2 je taktiež stabilné na svetle na bavlně, ale na polyesteri je veľmi citlivé na svetlo.
- Farbivo č.6 je citlivé na svetlo bez vplyvu textilného materiálu.

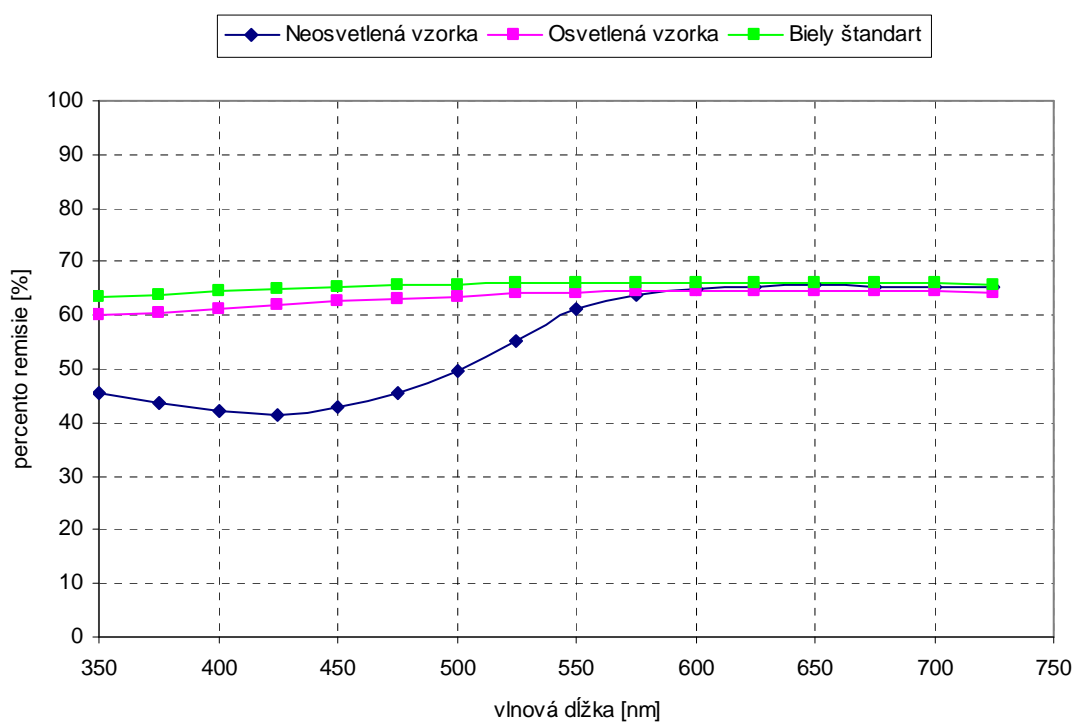
Výsledky testovania svetlostálosti vybraných prírodných farbív aplikovaných na troch rôznofarebných polyesterových substrátoch (v grafe udávaných ako farebný štandard) sú spracované v grafickej podobe. Hodnoty percenta remisie v závislosti na vlnovej dĺžke boli namerané u vzoriek osvetľovaných xenónovou výbojkou 60 minút.

Hodnoty popisujúce farebnosť danej zafarbenej, respektíve odfarbenej vzorky udáva príslušná tabuľka a svetlostálosť daného prírodného farbiva je popísaná remisnými krivkami v príslušnom grafe.

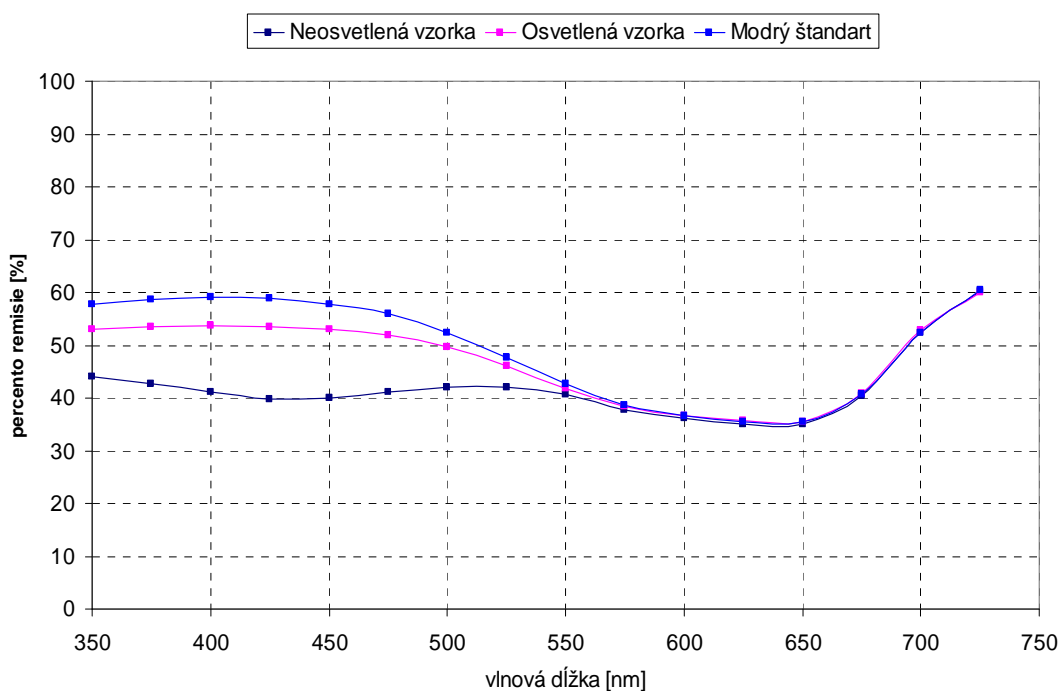
Farbivo č.1

Tabuľka 4: Hodnoty farebného systému

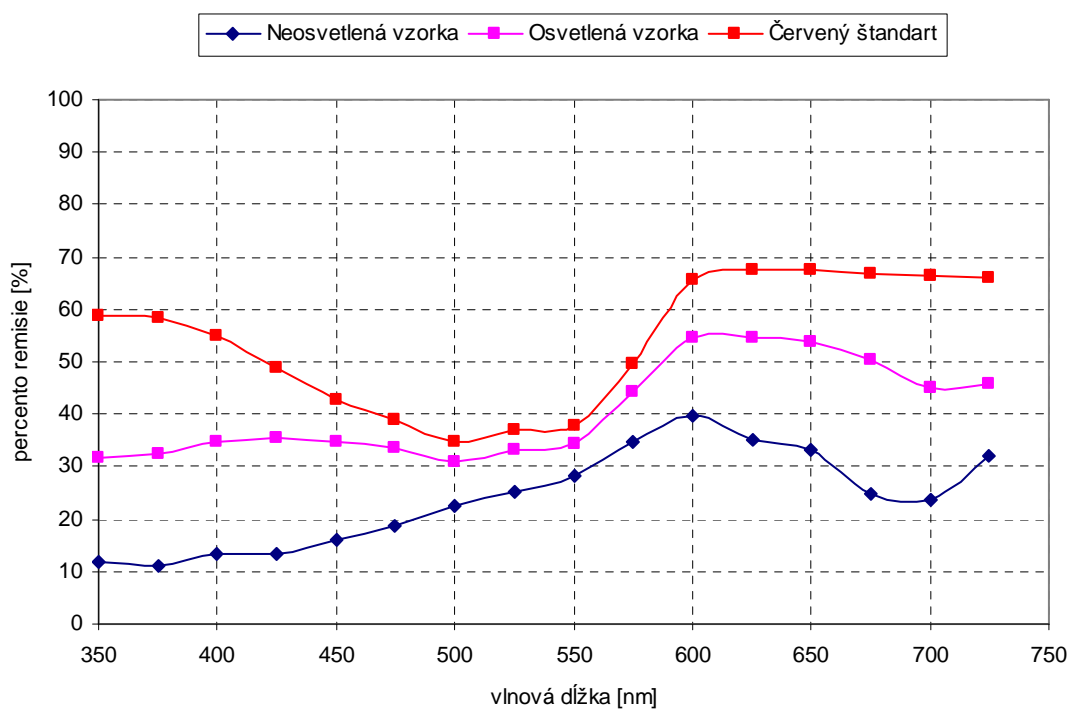
Substrát	CIELAB hodnoty pred osvitom			CIELAB hodnoty po osvite		
	L	C	h	L	C	h
Biely	79,998	5,721	15,12	83,916	-0,118	2,011
Modrý	69,315	-4,061	-1,229	72,239	-6,536	-10,099
Červený	72,057	22,333	3,788	73,191	21,987	-4,307



Graf č.1 Svetlostálosť farbiva č.1 na bielom substráte



Graf č.2 Svetlostálosť farbiva č.1 na modrom substráte

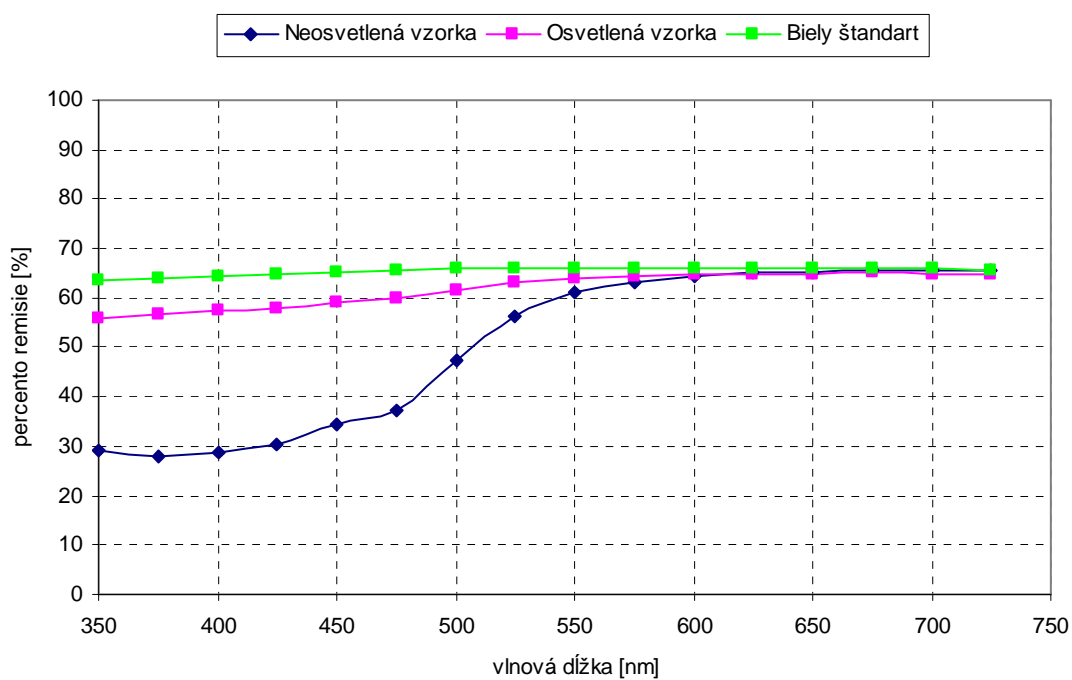


Graf č.3 Svetlostálosť farbiva č.1 na červenom substráte

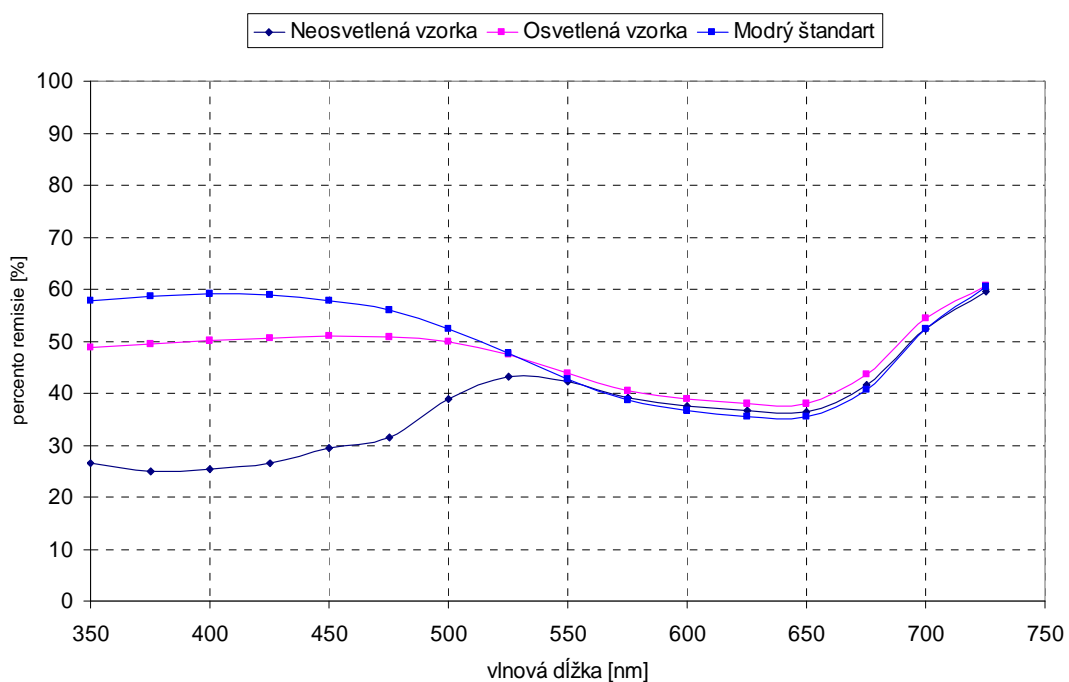
Farbivo č.2

Tabuľka 5: Hodnoty farebného systému

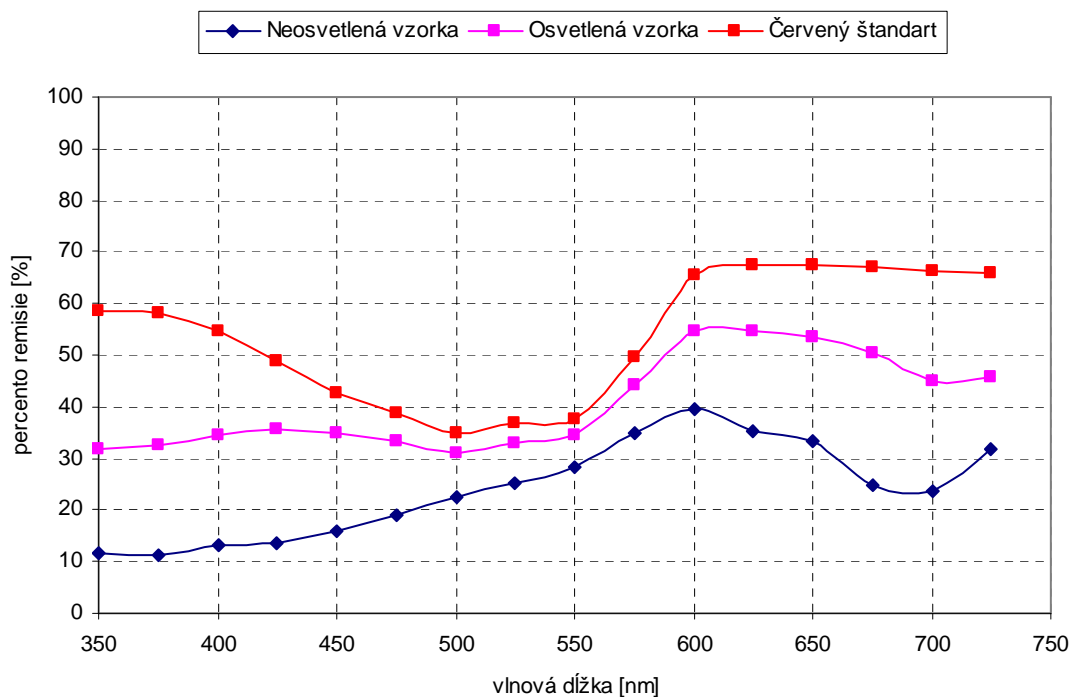
Substrát	CIELAB hodnoty pred osvitom			CIELAB hodnoty po osvite		
	L	C	h	L	C	h
Biely	78,863	4,12	28,714	83,409	0,441	4,758
Modrý	68,243	-5,27	16,527	72,938	-6,402	-5,79
Červený	69,551	19,799	24,499	73,34	20,628	-0,201



Graf č.4 Svetlostálosť farbiva č.2 na bielom substráte



Graf č.5 Svetlostálosť farbiva č.2 na modrom substráte

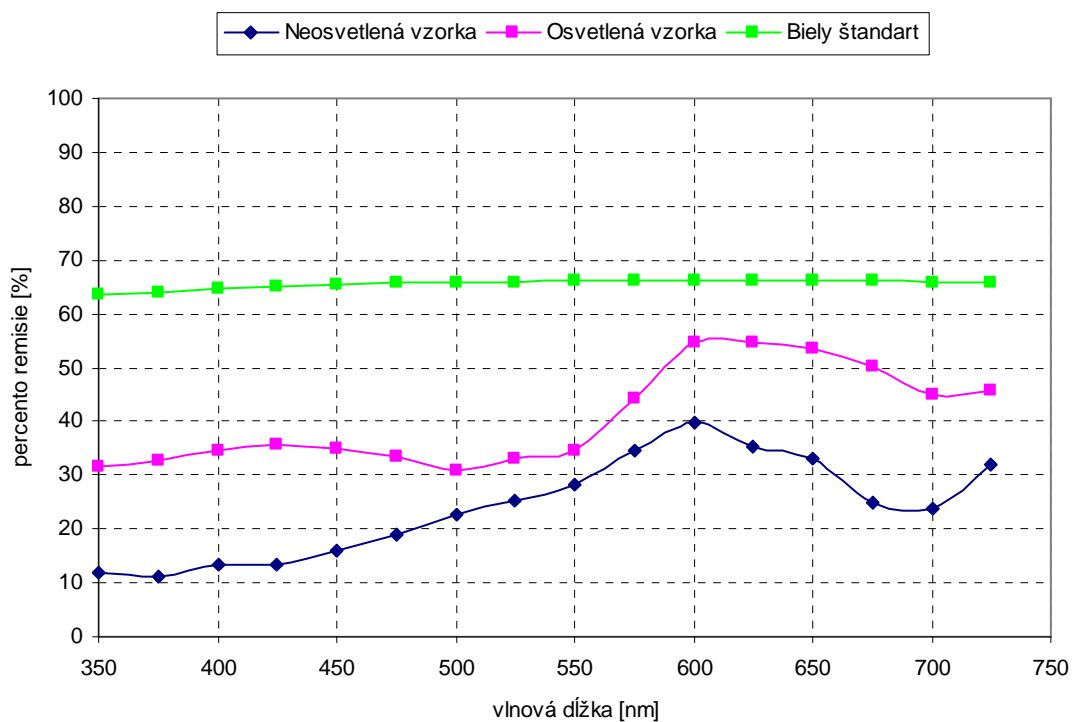


Graf č.6 Svetlostálosť farbiva č.2 na červenom substráte

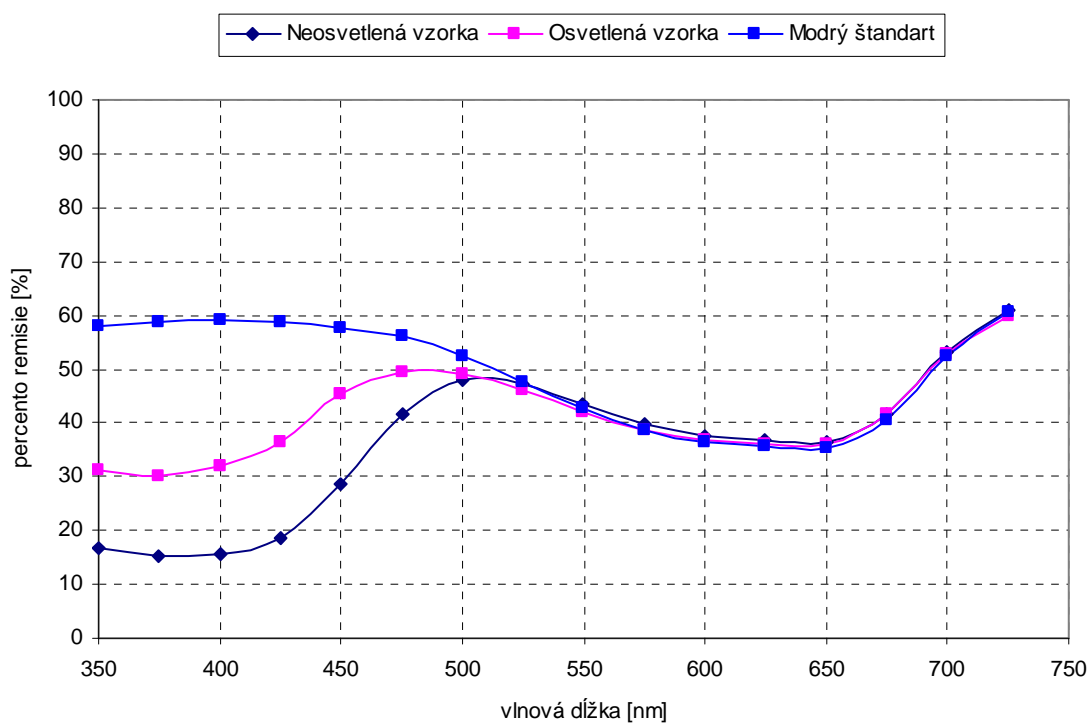
Farbivo č.5

Tabuľka 6: Hodnoty farebného systému

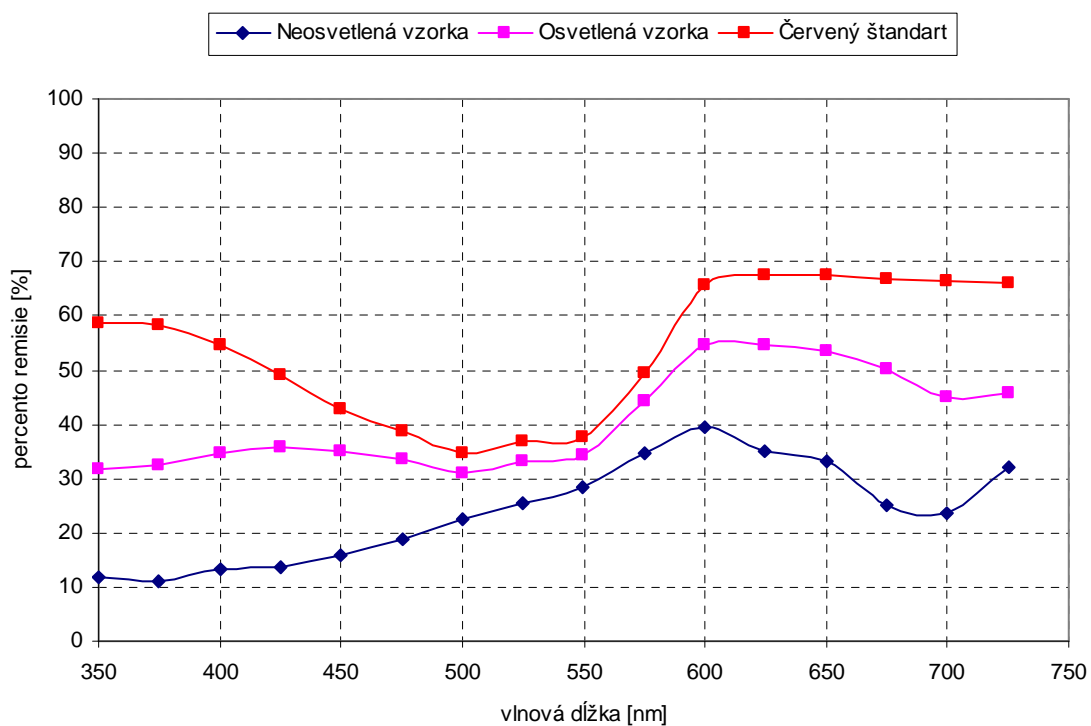
Substrát	CIELAB hodnoty pred osvitom			CIELAB hodnoty po osvite		
	L	C	h	L	C	h
Biely	81,92	-7,045	46,255	83,309	-2,01	8,394
Modrý	70,249	-16,277	32,107	71,377	-13,364	8,523
Červený	71,764	13,568	34,801	71,787	17,045	14,098



Graf č.7 Svetlostálosť farbiva č.5 na bielom substráte



Graf č.8 Svetlostálosť farbiva č.5 na modrom substráte

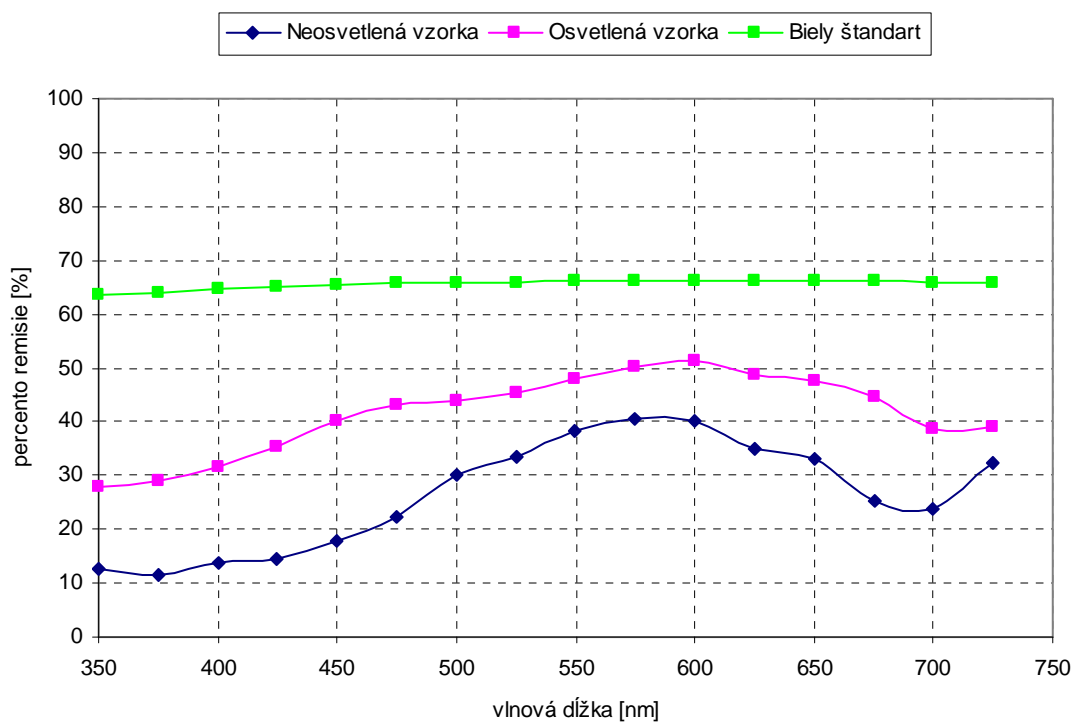


Graf č.9 Svetlostálosť farbiva č.5 na červenom substráte

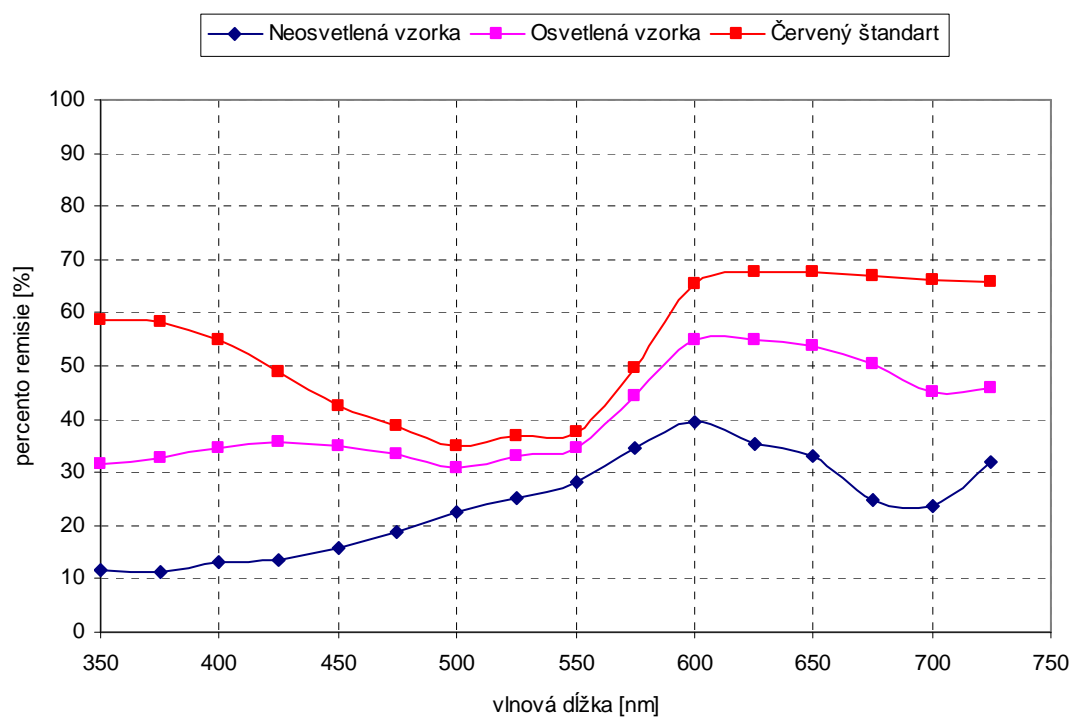
Farbivo č.6

Tabuľka 7: Hodnoty farebného systému

Substrát	CIELAB hodnoty pred osvitom			CIELAB hodnoty po osvite		
	L	C	h	L	C	h
Biely	64,16	-0,83	32,302	73,68	-1,055	14,687
Červený	59,431	7,375	26,907	68,756	15,328	5,753



Graf č.10 Svetlostálosť farbiva č.6 na bielom substráte



Graf č.11 Svetlostálosť farbiva č.6 na červenom substráte

4. ZÁVER

Medzi najdôležitejšie problémy pri farbení prírodnými farbivami patrí reprodukovateľnosť zafarbenia a jeho stálosť na svetle.

Problém reprodukovateľnosti je daný kolísaním koncentrácie farbiva v prírodnej surovine. Je možné ho čiastočne odstrániť použitím potravinárskych extraktov (potravinársky priemysel má dobre vyvinutú technológiu zhotovovania a stabilizácie extraktov). Tieto extrakty sú žiaľ vyrábané iba z niektorých farbív, čo pre vyvzorovanie trhom požadovaných odtieňov nestačí.

V rámci práce boli testované svetlostálosti niektorých prírodných farbív, a to jak samostatne aplikovaných, tak v kombinácii so syntetickými farbivami. Svetlostálosti prírodných farbív sú závislé na spôsobe aplikácie na textíliu. V tejto práci bol cielene zvolený postup, ktorý viedol k zafarbeniu s veľmi nízkou stálosťou na svetle.

Pomocou tejto metodiky je možné rýchlo porovnávať svetlostálosti týchto farbív. Tento test umožňuje porovnať svetlostálosť farbív už počas veľmi krátkej doby. V prípade, že bola použitá kombinácia prírodné farbivo – syntetické farbivo, došlo nielen k zoslabnutiu sytosti zafarbenia, ale i k zmene odtieňa.

Tento rýchly test svetlostálosti je možné použiť nielen k výberu prírodných farbív, ale i pre testovanie vhodnosti chemickej úpravy samotného farbiva. Väčšinou majú totiž prírodné farbivá malú molekulu a to súvisí s nízkym počtom väzných miest. Pokiaľ by sa podarilo molekulu zväčšiť, viedlo by to pravdepodobne k zvýšeniu stálosti týchto farbív. Zväčšenie molekuly farbiva by sa pravdepodobne viac prejavilo v afinite farbiva, než v jeho stálosti na svetle.

5. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Vik, M.: Základy měření barevnosti I. díl, skripta TU Liberec, 1995
- [2] Vik, M.: Doplnky k předmětu Měření barevnosti a vzhledu, skripta TU Liberec, 1998
- [3] Militký, J.: Textilní vlákna, VŠST, Liberec, 1995
- [4] Vybrané kapitoly z textilních vláken, KTM TU Liberec
- [5] Kogan, J. M.: Chemie barviv, SNTL Praha, 1971
- [6] Pacák, J.: Poznáváme organickou chemii, SNTL Praha, 1989
- [7] Pastrnek, R.: Barvení přírodních vláken, Dvůr Králové n L., 1998
- [8] Matejková, M.: Farbenie bavlny přírodními farbivami – diplomová práce, TU Liberec, 1999
- [9] Rozklad barviv světlem – neznáma publikácia
- [10] Krčma, L.: Degradace textilních vláken a ochrana proti ní, Praha, 1976
- [11] Frick, D.: The coloration of food, Rev. Prog. Color., 33 (2003), str. 15-32
- [12] Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe, Ecomed, 1993
- [13] Kryštůfek, J., Wiener, J.: Barvení textilií, skripta v elektronické podobě, TU Liberec, 2004
- [14] Kryštůfek, J., Machaňová, D., Odvárka, J., Prášil, M., Wiener, J.: Zušlechťování textilií, skripta v elektronické podobě, TU Liberec, 2002
- [15] Martinková, A.: Barvení vlny přírodními barvivy – diplomová práce, TU Liberec, 1999
